

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Interacción interlaminar de la montmorillonita con
compuestos organosilícicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Carmen Vitón Barbolla

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A-n.º 221

SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303529295

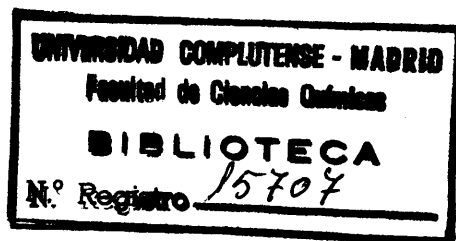
INTERACCION INTERLAMINAR
DE LA MONTMORILLONITA CON
COMPUESTOS ORGANOSILICICOS

84-600-1727-3

TESIS DOCTORAL

por

CARMEN VITON BARBOLLA



Publicaciones de la Facultad de Ciencias
MADRID, 1975

ISBN-84-600-1727-3

Depósito Legal: M. 5 699-1975

Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad Complutense de Madrid

Este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C., a cuyo Director, Profesor D. Enrique Gutiérrez Ríos, expreso aquí mi agradecimiento.

Así mismo manifiesto mi gratitud al Prof. Dr. D. Francisco Aragón de la Cruz, Director de esta tesis, por las enseñanzas y ayudas recibidas.

Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. D. José M^a Serratosa Márquez, del Instituto de Edafología "Alvareda" del C.S.I.C., por su colaboración en la interpretación de los espectros infrarrojos y a D^a M^a de los Angeles Muro por su ayuda técnica en la realización de los mismos.

Finalmente he de agradecer al C.S.I.C. la concesión de una beca para realizar este trabajo.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
I.- INTRODUCCION	1
1.1.- ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA	4
1.2.- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA MONTMORI- LLONITA EN RELACION CON SU ESTRUCTURA	12
1.2.1.- <u>Cationes de cambio. Capacidad de cambio.....</u>	12
1.2.2.- <u>Preparación de muestras homoiónicas</u>	15
1.3.1.- <u>Interacción agua-arcilla</u>	17
1.4.1.- <u>Formación de complejos por sorción de moléculas orgánicas.....</u>	19
1.4.2.- <u>Interacción de polímeros con arcilla</u>	28
1.5.1.- <u>Reacciones características de los compuestos organosilícicos.....</u>	31
1.5.2.- <u>Reacciones de hidrólisis de los com- puestos organosilícicos.....</u>	32
1.5.3.- <u>Propagación y formación de enlaces siloxanos según las propiedades dá- dor-aceptor de los sustituyentes orgánicos.....</u>	38
1.5.4.- <u>Reacciones de los grupos silanoles con los compuestos organosilícicos.</u>	40
II.- MATERIALES Y METODOS	
II.1.- SUSTANCIAS EMPLEADAS	45
II.2.- TECNICAS Y APARATOS EMPLEADOS PARA EL ANA-	

LISIS Y ESTUDIO DISTINTOS COMPLEJOS OBTE- NIDOS	48
II.2.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	48
II.2.2.- <u>Espectroscopía infrarroja</u>	50
II.2.3.- <u>Análisis térmico diferencial y pon- deral</u>	51
II.3.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS	54
II.3.1.- <u>Tratamiento y purificación de la montmorillonita Wyoming</u>	54
II.3.2.- Obtención de la montmorillonita ácida	55
II.3.3.- <u>Preparación de las muestras homoi- ónicas</u>	56
II.4.- DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO Y DEL CONTENIDO CATIONICO TOTAL DE LAS MUES- TRAS HOMOIONICAS	56
II.5.- OBTENCION DE LOS COMPLEJOS CON SILANOS	58
II.6.- OBTENCION DE LOS COMPLEJOS DE SORCION EN FASE LIQUIDA POR CAPILARIDAD	60
II.7.- ESTUDIO DE LAS MUESTRAS HOMOIONICAS	62
II.7.1.- <u>Capacidad de cambio y contenido catiónico total</u>	62
II.7.2.- <u>Difracción de rayos X</u>	63
II.7.3.- <u>Espectros infrarrojos</u>	66
II.7.4.- <u>Análisis térmico</u>	68
II.7.5.- <u>Propiedades de sorción de las mues- tras homoiónicas</u>	73

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

III.1.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-TRIMETILCLO-	
ROSILANO	97
III.1.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	97
III.1.2.- <u>Espectros infrarrojos</u>	107
III.1.3.- <u>Análisis térmico</u>	120
III.1.4.- <u>Propiedades de sorción de es-</u> <u>tos materiales complejos</u>	133
III.2.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIMETILDICLO-	
ROSILANO	147
III.2.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	148
III.2.2.- <u>Espectros infrarrojos</u>	158
III.2.3.- <u>Análisis térmico</u>	169
III.2.4.- <u>Propiedades de sorción de es-</u> <u>tos materiales complejos</u>	181
III.3.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIFENILDICLO-	
ROSILANO	193
III.3.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	194
III.3.2.- <u>Espectros infrarrojos</u>	204
III.3.3.- <u>Análisis térmico</u>	217
III.3.4.- <u>Propiedades de sorción de es-</u> <u>tos materiales complejos</u>	230
III.4.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIFENILMETIL-	
SILANO	241
III.4.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	241
III.4.2.- <u>Espectros infrarrojos</u>	251
III.4.3.- <u>Análisis térmico</u>	265

III.4.4.- <u>Propiedades de sorción de es-</u> <u>tos materiales complejos</u>	277
III.5.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-TRIFENILSI-	
LANO	288
III.5.1.- <u>Difracción de rayos X</u>	288
III.5.2.- <u>Espectros infrarrojos</u>	297
III.5.3.- <u>Análisis térmico</u>	310
III.5.4.- <u>Propiedades de sorción de es-</u> <u>tos materiales complejos</u>	322
IV.- CONCLUSIONES	333
V.- BIBLIOGRAFIA	339

I.- INTRODUCCION.

INTRODUCCION.

Las arcillas interaccionan con muchos compuestos orgánicos para formar complejos de variada estabilidad y propiedades.

Estos materiales tienen gran importancia en la naturaleza y en la industria. Es frecuente que las arcillas de suelos y sedimentos se hallen asociados con un material orgánico. Esta asociación de arcilla y materia orgánica tiene importantes consecuencias que se reflejan en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales en los que ésto ocurre.

En suelos por ejemplo, algunos compuestos orgánicos derivados de plantas, restos de animales y productos de descomposición de ellos, son fuertemente adsorbidos por los minerales arcillosos.

En estas asociaciones con las arcillas, forman compuestos que pueden enlazar con el silicato creando agregados relativamente estables.

Otras interacciones arcilla-materia orgánica, resultan de la protección del compuesto orgánico procedente de la degradación biológica. En efecto, tiene consecuencias importantes, ya que el contenido de materia orgánica de suelos con frecuencia está directamente relacionado con la clase de arcilla que contiene el suelo.

Los compuestos biológicos activos, tales como herbicidas e insecticidas, pueden ser adsorbidos por minerales arcillosos volviéndose inactivos, y cuando las condiciones cambian se liberan de éstos, haciéndose reactivos. También pueden sufrir degradación catalítica en la superficie de la arcilla y perder completamente su toxicidad.

Las firmas petrolíferas buscan por esta vía un medio de valorar los productos de la petroquímica y estudian el papel de ciertas arcillas en la génesis del petróleo.

La industria ha utilizado muchos complejos organo-arcillosos para lubricantes, papel, cosmética, pintura, medicina, etc.; la del caucho busca por este camino, un medio de reforzar los elastómeros y los especialistas de la construcción se interesan en hacer penetrar los altos polímeros en la gama de sus materiales. En efecto, la tecnología moderna deja un sitio cada vez mayor a estos materiales que contienen una arcilla y polímero orgánico.

Se han seguido dos caminos para estudiar los compuestos órgano-arcillosos: por una parte, se utilizan materiales naturales que contienen materia orgánica, y el otro, ha sido preparar en el laboratorio compuestos interlaminares con productos orgánicos y minerales del grupo de la arcilla conocidos.

La última dirección, ha resultado importante para conocer el mecanismo de enlace implicado entre varios grupos funcionales de moléculas orgánicas con la superficie de la arcilla, ya que cuando se conoce el comportamiento químico de los grupos que forman el material orgánico, se puede sugerir la posible reactividad cuando éste interactúa con la arcilla.

En un extenso estudio bibliográfico, se ha podido apreciar que los factores que determinan las interacciones arcilla-materia orgánica son: las propiedades de las estructuras de los minerales arcillosos; la naturaleza del catión de cambio sobre la superficie de la arcilla; el contenido de agua del sistema y las propiedades de las moléculas orgánicas que interaccionan con la arcilla.

I.- CARACTERISTICAS DE LA MONTMORILLONITA

I.1.- ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA

Dentro de los silicatos y formando un grupo interesante de arcillas, se encuentran las bentonitas, cuyo componente principal es la montmorillonita. Con este mineral se ha realizado el presente trabajo.

Los minerales de la montmorillonita aparecen en partículas extremadamente pequeñas, y por ello, no se pueden obtener datos de difracción de rayos X para un cristal único. Los conceptos estructurales deben deducirse de los datos obtenidos por el método Debye-Scherrer y de deducciones hechas con estructuras conocidas, también se ha estudiado su estructura por difracción de electrones (1;2), aunque quedan detalles inciertos en los que se refiere a su estructura.

Además, el problema se complica debido al fenómeno de sustituciones isomórficas que permiten variar la composición dentro de amplios límites. La semejanza entre los radios iónicos del Si^{+4} y Al^{+3} hacen posible reemplazar un átomo de silicio por otro de aluminio, ocasionando deficiencias de carga y otros fenómenos que citaremos más adelante.

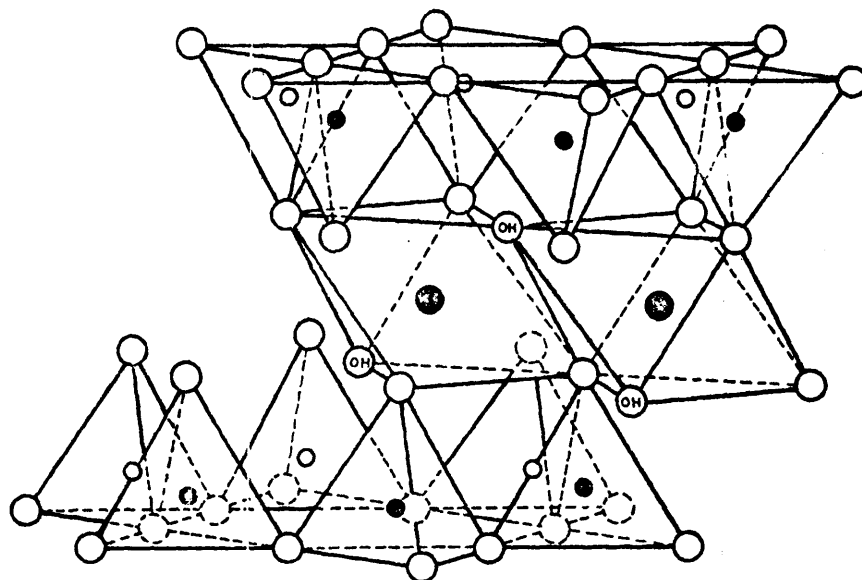
El avance de las técnicas más perfeccionadas ha llevado a modificar sucesivas veces la estructura de la montmorillonita.

El modelo estructural más aceptado es propuesto por Hofmann et al (3), Marsal (4) y Hendricks (5). En este modelo la montmorillonita está formada por pequeños paquetes semejantes a los de la estructura de la pirofilita, fig. 1.

La pirofilita puede considerarse como una superposición ordenada de paquetes planos delgados. Se pasa a la estructura de la montmorillonita haciendo una ligera modificación en el paquete elemental, destruyendo el orden de apilamiento de estos paquetes, ya que se admite que se pueden alojar cationes y líquidos polares entre ellos.

Según estos autores, la montmorillofina está formada por unidades hexagonales y entre las dos capas, una en aglomeración compacta de óxidos e hidroxilos que dejan intersticios octaédricos, donde se hallan situados los cationes. - Todos los vértices de los tetraedros no compartidos con silicios apuntan hacia el centro de la celdilla unidad.

Las capas tetraédricas y octaédricas están dispuestas de modo que el vértice no compartido de cada tetraedro y uno de los hidroxilos de la capa octaédrica forman un plano. Los átomos compartidos por las capas octaédricas y tetraédricas son únicamente los oxígenos. Los OH están colocados de manera que cada uno se halla debajo del hueco hexagonal de la capa de tetraedros.



cationes de cambio

$n \text{ H}_2\text{O}$

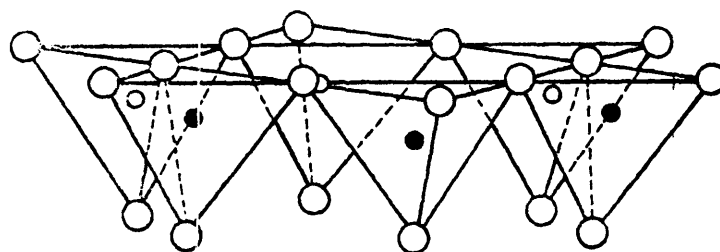


Fig. 1.- Estructura de la montmorillonita según
Hofmann, Hendell y Wilm.

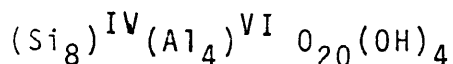
Las láminas de la montmorillonita debido a la su perposición que presentan, originan una distribución desordenada de las capas negativas. Estas láminas se extienden indefinidamente en el plano a b y se apilan unas sobre otras en la dirección del eje c, pero no existe un valor fijo de espaciado d(001) ya que depende del número de capas de agua que haya entre las láminas. Si el mineral está anhidro, suele ser alrededor de 9,5 Å.

La distribución teórica de las cargas en estas - arcillas, considerando este modelo es el siguiente:

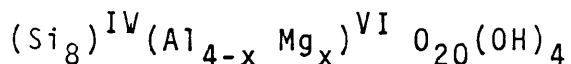
6 O ⁻²	12 ⁻
4 Si ⁴⁺	16 ⁺
4 O ⁻² +2(OH ⁻)	10 ⁻
4 Al ⁺³	12 ⁺
4 O ⁻² +2(OH ⁻)	10 ⁻
4 Si ⁺⁴	16 ⁺
6 O ⁻²	12 ⁻

La diferencia entre los paquetes elementales de la pirofilita y de la montmorillonita se debe al fenómeno de no estequiometría por el que algunos Al⁺³ de la capa - octaédrica han sido reemplazados por cationes de menor carga, principalmente de Mg⁺² y en menor proporción, por sustituciones de Si⁺⁴ por Al⁺³ o Fe⁺³ en las tetraédricas. De ello, resulta un exceso de carga negativa entre las láminas.

La fórmula de la pirofilita:



se convierte para la montmorillonita:



En esta última fórmula, M indica el catión compensador, x su valencia global, IV y VI muestran las posiciones de coordinación octaédrica y tetraédrica.

Estas sustituciones entrañan la existencia de cationes compensadores y posibilidades de hinchamiento intracristalino. Las uniones entre los paquetes creados por los cationes compensadores, se rompen fácilmente cuando penetra el agua entre los paquetes y los separa.

El hecho de que los cationes situados entre los paquetes sean accesibles al agua, hace que los cationes compensadores puedan ser cambiados reversiblemente con los cationes de disoluciones salinas puestas en contacto con la arcilla. Por ello, los cationes compensadores se identifican con los cationes de cambio y el valor de x determina la capacidad de cambio.

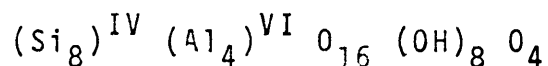
A diferencia de la pirofilita, no hay orden en el apilamiento de los complejos de montmorillonita y forma lo que Biscoe y Warren (6) llaman una estructura turbostática.

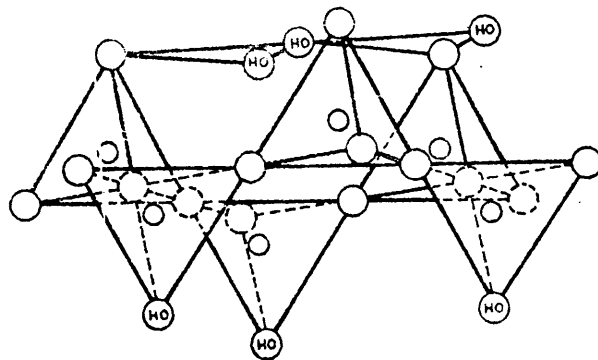
De ésto resulta que la montmorillonita produce reflexiones de Bragg según el eje c (reflexiones 001) mucho más intensas que las (hk0).

Por todo lo anterior, se atribuye a la montmorillonita una estructura análoga a la de las micas, las diferencias con ellas se pueden resumir así: 1°) la cuantía de las sustituciones isomórficas que generan la carga negativa es en las montmorillonitas, de dos y media a tres y media veces menor que en las micas; 2°) la distribución de estas sustituciones es desordenada en las montmorillonitas, mientras que en las micas es ordenada. Este modelo estructural llamado de Hofmann-Hendricks, es aceptado por la mayoría de los investigadores aunque no con unanimidad.

La interpretación de los estudios cristalográficos por difracción de rayos X, deja campo libre a otras hipótesis, entre ellas, la de Endelman y Favejée (7), cuenta con numerosos partidarios. El modelo estructural de estos autores es el representado en la fig. 2.

Según se muestra en esta figura, la mitad de los tetraedros están invertidos y forman en la superficie grupos ácidos, Si-OH. La fórmula puede escribirse así:





Cationes cambiables

$n \text{ H}_2\text{O}$

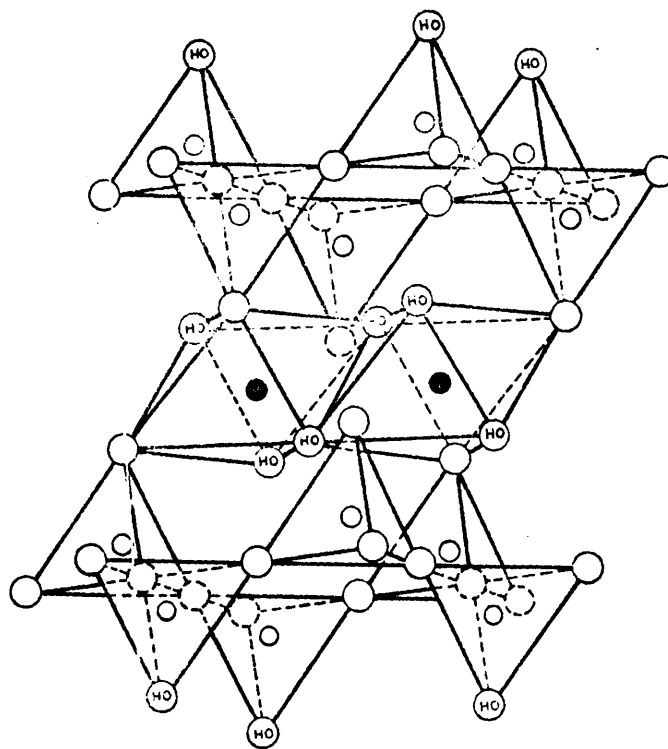


Fig. 2.- Estructura de la montmorillonita sugerida por Endelman y Favejée.

En este modelo no se tienen en cuenta las sustituciones isomórficas:

2 OH ⁻	2 ⁻
2 Si ⁺⁴	8 ⁺
6 O ⁻²	12 ⁻
2 Si ⁺⁴	8 ⁺
2 O ⁻² + 4 OH ⁻	8 ⁻
4 Al ⁺³	12 ⁺
2 O ⁻² + 4 OH ⁻	8 ⁻
2 Si ⁺⁴	8 ⁺
6 O ⁻²	12 ⁻
2 Si ⁺⁴	8 ⁺
2 OH ⁻ ,.....	2 ⁻

Pero los datos de difracción de rayos X y los de análisis químico, que indican sustituciones dentro de la red están en contra de esta estructura.

La diferencia entre las interpretaciones de Hofmann-Hendricks y la de Endelman-Favejeé, está fundamentalmente en el punto determinado por el origen de la capacidad de cambio. Según la idea de Hofmann-Hendricks, la capacidad de cambio tiene su origen en una carga negativa dispersa en la superficie del paquete, que crea una acidez no localizada.

Los partidarios de la idea Endelmann-Favejeé atribuyen la capacidad de cambio a la existencia de funciones -

ácidas Si-OH localizadas.

Glaeser en su tesis doctoral (8), tomando como base los datos analíticos de una montmorillonita de Marruecos (Campeau Berteau), admite el modelo estructural de Hofmann-Hendricks con preferencia al de Eldelmann-Favejeé, También por las determinaciones de los hidróxilos con el método Karl-Fischer, llega a la misma conclusión.

1.2.- PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA MONTMORILLONITA EN RELACION CON SU ESTRUCTURA.

1.2.1.- Cationes de cambio. Capacidad de cambio.

Las montmorillonitas naturales en la mayor parte de los yacimientos están saturadas por cationes que generalmente suelen ser iones Ca^{+2} . Una excepción en esto, la presenta la montmorillonita Wyoming que está saturada por iones Na^{+} .

La naturaleza del catión de cambio ocasiona en el espacio interlaminar un pH determinado. Así, cuando se trata de iones sodio el valor de éste viene a ser aproximadamente 9, si es calcio 7,5 y menor de siete cuando es hidrógeno (9).

El hecho que el espacio interlaminar de la montmorillonita sea hidratable fácilmente, permite a los cationes com

pensadores ser cambiados por otros con facilidad. Basta -
agitar la arcilla en una disolución salina con el catión
correspondiente, durante unos minutos para obtener una -
montmorillonita con el catión de cambio que había en la -
disolución. Esa cantidad de catión desplazado se conoce -
como catión de cambio, que se expresa en miliequivalentes
por gramo de arcilla.

Cuando la disolución es un ácido, los cationes
compensadores son H^+ y se obtiene una montmorillonita áci
da. Hay que observar que si se trata de una montmorillonit
ta protónica en agua, se da un fenómeno de autodigestión,
por el que los protones compensadores de la arcilla son -
desplazados a las posiciones de cambio por cationes que -
son del tipo: $(Al(OH)_2(H_2O)_4)^+$ ó $Al(OH)(H_2O)_5^{+2}$ por el que
el aluminio pasa a ocupar las posiciones de cambio de la
arcilla.

Este fenómeno de aluminización espontánea de la
montmorillonita ácida es mucho más rápido a temperaturas
elevadas. Así se ha encontrado que a $40^\circ C$ es dos veces más
rápido que a $20^\circ C$ y aumenta cuando se encuentra en suspen
sión acuosa.

La transformación de montmorillonita- H^+ a mont-
morillonita-Al, se puede detener conservando el silicato
en un disolvente orgánico.

Mieser et al (10) describe el mecanismo de autodigestión en cuatro etapas que están esquematizadas en la fig. 3.

- 1) Transferencia de protones a la capa octaédrica.
- 2) Difusión de los protones en el seno de la capa octaédrica.
- 3) Transferencia de Al^{+3} de los bordes de la ca-

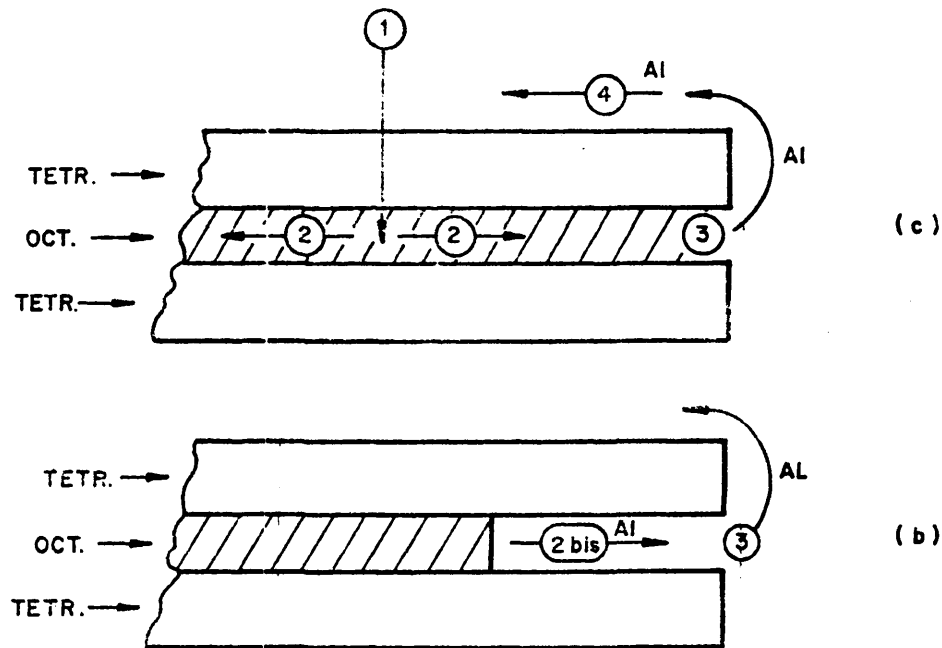


Fig. 3.

Autodigestión de una Montmorillonita

pa de hidratación.

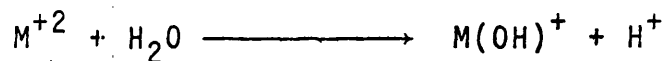
- 4) Difusión de Al^{+3} en la capa líquida de hidratación.

De estas cuatro etapas la segunda es la más lenta, ya que representa un largo recorrido a lo largo de una estructura sólida.

1.2.2.- Preparación de muestras homoiónicas.

La obtención de las muestras homoiónicas, ha sido estudiada por numerosos investigadores, los cuales han tenido en cuenta muchas de las dificultades que presenta. Cuando se trata de obtener montmorillonitas homoiónicas de Na^+ , K^+ , NH_4^+, basta agitar las muestras con una disolución 1N - del cloruro correspondiente. Pero si se intenta repetir el mismo proceso con cationes que se podrían definir ácidos, tales como: Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} ,, aparece un exceso de retención del catión, sobre lo que se podría esperar.

Menzel y Jackson (11) postularon ciertas reacciones para explicar el exceso de sorción sobre las cantidades estequiométricas esperadas. Estas reacciones son del tipo:



La sorción de estos cationes se favorece con disolución a pH alto, y aumentando la concentración del catión.

Menzel y Jackson observaron que durante la sorción de Cu^{+2} a pH próximo a 7, el K^+ era liberado en menores cantidades de los que representan los equivalentes de Cu^{+2} adsorbidos y que el proceso se acompañaba de un descenso de pH. Si el cambio se realizaba con sistemas ácidos, las cantidades de K^+ liberadas eran equivalentes a las del Cu^{+2} adsorbido y por ello, dedujeron que la hidrólisis se verificaba a pH alto.

1.2.3.- Métodos de determinación de la capacidad de cambio.

La determinación de la capacidad de cambio presenta una serie de dificultades que aún no están superadas. Muchos han sido los métodos empleados para su determinación. El método clásico fué propuesto por Peech (12). En síntesis, se puede decir que consiste en agitar la arcilla con una disolución 1N de acetano amónico para saturar las posiciones de cambio y determinar después el amoniaco quimisorbido en la arcilla por tratamiento con un alcali, seguido de destilación y valoración del NH_4^+ .

Algunos investigadores han usado resinas de cambio catiónico en la preparación de formas homoiónicas de suelos y minerales de arcillas y las condiciones experimentales han sido muy estudiadas (13) (14).

Samsom et al (15), confirman el trabajo de Okazaki et al (16)(17), en el que se muestra cómo al lavar, durante una determinación de la capacidad de cambio, se llega a diferentes resultados para distintos cationes. Las discrepancias se atribuyeron a la formación de diferentes formas catiónicas durante los lavados. Encontraron que sólo una parte de los cationes adsorbidos parecían estar sujetos a la hidrólisis.

Recientemente García Vicente y colaboradores (18), han determinado la capacidad de cambio por fluorescencia de

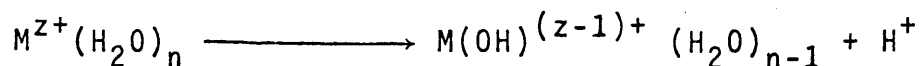
rayos X, pero si se comparan los resultados encontrados con los obtenidos utilizando el método del acetato amónico, se observa que son equivalentes, aunque tiene la ventaja que no se destruyen las muestras, requiere una mínima cantidad de muestra y el análisis químico es más rápido.

1.3.1.- Interacción agua-arcilla.

La distribución irregular de cargas en la montmorillonita ocasiona débiles fuerzas de atracción entre las láminas de modo que permite con facilidad el acceso de moléculas de agua en el espacio interlaminar, convirtiendo - como ya se ha dicho anteriormente a los cationes compensadores de la carga negativa de la red en cationes de cambio. Estos cationes manifiestan una gran tendencia a la formación de complejos de coordinación con las moléculas de agua interlaminar.

Estudios recientes han subrayado gran importancia al agua y los cationes de cambio inorgánicos para establecer un mecanismo de formación de complejos orgánicos. Farmer - (19) ha escrito que "los cationes de cambio juegan un papel importante en los procesos de adsorción". El agua interlaminar adyacente a los cationes de campo electrostático está - más disociado en estado normal. Los estudios de RMN de Ducros y Dupont (20) y otros investigadores (21), (22), (23), muestran que el agua en la montmorillonita tiene más alto -

grado de disociación que el agua líquida por un factor de 10^3 . Este podría ser ocasionado como consecuencia de la acción polarizante del catión:



También se ha comprobado que la acidez de la superficie de la arcilla aumenta cuando el contenido de agua interlaminar disminuye. Esto lo han interpretado Mortland y Raman (24) que los efectos de polarización del catión se intensifican cuando el número de moléculas disminuye.

La unión de ésta es tanto más débil, cuando más voluminoso es el catión de cambio; por otra parte, la estructura de la arcilla, es un factor que influye en su deshidratación, ya que son las de dos capas tetraédricas y una octaédrica formando el paquete del silicato, las de más fácil deshidratación.

Recientemente Doner y Mortland (25), estudian la formación de complejos de benceno con cationes cobre en minerales de sustitución octaédrica, y observaron que los minerales de sustitución tetraédrica no los forman, lo que hace pensar que los cationes de cambio de los minerales con sustitución en la capa octaédrica son deshidratados más fácilmente que los que tienen sustitución tetraédrica y eso permite al benceno aproximarse lo suficiente al ión Cu^{+2} para formar el complejo.

1.4.1.- Formación de complejos por sorción de moléculas orgánicas.

El término de "sorción interlaminar" fué propuesto por Mac Ewan (26), para distinguir la penetración de moléculas neutras entre las láminas de una estructura laminar.

El primer sistema de esta clase fué el ácido gráfítico (27) donde se vió que formaban capas de moléculas de - agua entre las láminas de un modo reversible.

Este fenómeno se observa principalmente entre sustancias naturales y artificiales que tienen estructura laminar: smectitas, halloisita, montmorillonita, vermiculita, micas, ácido gráfítico, hidróxidos, minerales de uranio, vanadatos y titanatos, que fueron estudiados por Bradley (28), - Mac Ewan (29), (30), Gutiérrez Ríos y colaboradores (31), Walker (32), Cano Ruiz y Mac Ewan (33), Aragón de la Cruz (34), (35), (36), (37), Cano Ruiz y colaboradores (38), Serratos y colaboradores (42), (43), Rausell-Colom J.A. y colaboradores (44), Martín Vivaldi y colaboradores (45), Weiss, Harte and Hofmann (39)(40), Weiss (41) y otros muchos investigadores.

En el campo orgánico el fenómeno más análogo que se conoce es el hinchamiento de polímeros por penetración - de moléculas pequeñas y los jabones que también tienen estructura laminar en cierto modo análogas a las inorgánicas (46).

Esta penetración de iones o moléculas, altera el espaciado interlaminar cuya variación se puede seguir muy bien por difracción de rayos X, ya que la serie de planos paralelos, origina reflexiones agudas que pueden ser registradas. Esto significa que si se conoce previamente el tamaño de la molécula y se mide el espaciado interlaminar mediante difracción de rayos X, se puede determinar la orientación de las moléculas sorbidas y a partir de estos datos, con la ayuda de otras técnicas, estudiar la naturaleza de las fuerzas que lo retienen.

A través de los datos encontrados en la bibliografía, se puede apreciar que la capacidad de formar complejos de sorción en el espacio interlaminar de la montmorillonita, está directamente relacionada con el momento dipolar y el tamaño de la molécula sorbida, viéndose favorecida cuando el momento dipolar de la molécula aumenta y su tamaño disminuye. Barshad (47) pudo observar que los hidrocarburos alifáticos sorbidos en fase líquida no producen expansión, ya que su momento dipolar es cero. También se ha observado la influencia que ejercen los cationes de cambio en la formación de estos complejos; Glaeser (48), Farmer (49) y Gutiérrez Ríos (31).

En principio estos complejos se estudiaron mediante la técnica de difracción de rayos X y así Bradley (28) estudió los complejos de la montmorillonita con etanol, glicerol, etilenglicol, glicoles superiores, etc., y observó un

desplazamiento del agua interlaminary la formación de solvatos con espaciados basales de 17,0 Å y 19,0 Å.

Mac Ewan (29) estudia el comportamiento de la montomorillonita frente a líquidos polares: alcoholes, éteres, cetonas, acetonitrilo, nitrometano, etc., y establece la relación entre el número de capas sorbidas y el momento dipolar de las moléculas. Con los datos obtenidos concluye que éstas se colocan salvo contadas ocasiones, en la forma más plana posible entre las láminas del silicato, para formar complejos - de una, dos y tres capas.

También Greene Kelly (50) considera la adsorción - de moléculas orgánicas con anillos planos homocíclicos y heterocíclicos y muestra una disposición plana de las moléculas entre las láminas, para concentraciones bajas de reactivo y perpendicular cuando la concentración es alta.

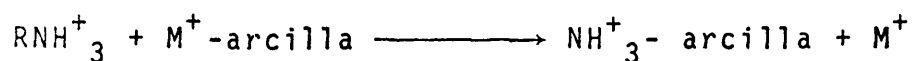
El avance mostrado en estos últimos años por las - modernas técnicas físico químicas, particularmente las encontradas por absorción infrarroja en combinación con la difracción de rayos X, hacen posible una aproximación más rigurosa en el estudio de los complejos arcilla-compuesto orgánico, - Serratos (42), (43), (51), (52) Mortland (53), (54), Farmer (55), (56).

Teniendo en cuenta las indicaciones mencionadas por

Mortland (57), podemos considerar los siguientes mecanismos de sorción de las sustancias orgánicas en el proceso de formación de los complejos arcilla-compuesto orgánico:

a) *Adsorción de moléculas orgánicas en forma catiónica:*

Los cationes orgánicos pueden ser adsorbidos en la superficie de los minerales arcillosos por cambio iónico y así neutralizar las cargas negativas responsables de la capacidad de cambio:



donde NH_3^+ , es algún grupo orgánico y M^+ el catión inorgánico de cambio en la arcilla.

Esta adsorción está condicionada a una serie de factores: pH, enlace hidrógeno y fuerzas físicas que varían con el peso molecular de la molécula orgánica introducida.

Estos complejos se pueden introducir en forma catiónica o transformarlas después de que se encuentren dentro de las láminas de la arcilla.

El suministro de protones puede proceder: a) H^+ cambiables que ocupan los lugares de cambio; b) agua asociada con los cationes metálicos en los lugares de cambio; c)

transferencia de un protón desde la especie catiónica a los lugares de cambio de la arcilla.

b) Adsorción de moléculas orgánicas en forma aniónica:

Aunque parece evidente que los aniones sean repelidos por la superficie de los minerales arcillosos cargada negativamente, su presencia en la superficie de las arcillas ha sido observada por Yariv y colaboradores (58) mediante absorción infrarroja, al estudiar la interacción del ácido benzoico con la montmorillonita, donde observaron la formación de anión benzoato como resultado de la siguiente observación:



Encontraron que el conjunto de anión benzoato presente, dependía de la clase de catión de cambio M, siendo mayor cuando éste era polivalente.

c) Adsorción de moléculas orgánicas mediante fuerzas ión-dipolo y de coordinación:

Por los resultados encontrados con un gran número de moléculas polares sorbidas entre las láminas de minerales arcillosos se ha puesto de manifiesto que la naturaleza de los cationes que saturan las cargas negativas de las láminas

del silicato juegan un papel muy decisivo en los procesos de sorción, así cuando los cationes de cambio corresponden a metales de transición que tienen vacíos orbitales d, éstos interaccionan fuertemente con los grupos dadores de electrones que tengan las moléculas orgánicas sorbidas.

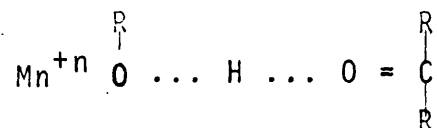
Observando las interacciones entre el agua y los alcoholes Dowdy y Mortland (59) (60) demostraron que ambos compiten por posiciones ligandos alrededor del catión de cambio. En un estudio de adsorción de acetona, Gutiérrez Ríos y colaboradores (31), ponen de manifiesto la existencia de estas fuerzas.

d) Adsorción de moléculas orgánicas mediante enlaces de hidrógeno.

Este es un proceso muy importante en muchos complejos arcilla-compuesto orgánico. Aunque es menos energética que las interacciones culombianas, llega a ser muy significativa en moléculas grandes donde estos enlaces se acoplan sucesivamente y producen complejos relativamente estables:

1) Este enlace se puede realizar a través de puentes de agua. Es un mecanismo sólo reconocido recientemente con los últimos adelantos de la técnica infrarroja, en complejos arcilla-compuesto orgánico. Implica el enlace de una molécula de agua de la primera esfera de hidratación del catión. Como ejemplo puede citarse la acetona que interacciona con el

cación de cambio hidratado Mn^{n+} :



Esta clase de enlace ha sido mostrada en complejos formados por piridina (55). Las cetonas por Parfitt y Mortland (61), el ácido benzoico y nitrometano Yariv y colaboradores (58), amidas Tahoun y Mortland (63). Se manifiesta en los infrarrojos por la bajada de frecuencias de tensión de los OH del agua, debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Es de gran importancia en los complejos de este tipo, donde el catión tiene alta energía de solvatación y por ello, retiene su primera esfera de hidratación. Un ejemplo de este tipo, le encontraron Parfitt y Mortland (61) en la adsorción de acetona, donde pudieron apreciar que la cetona está directamente coordinada al Na^+ pero indirectamente coordinada al Mg^{+2} , a través de un enlace por puente de hidrógeno procedente del agua.

2) Se puede dar un enlace de hidrógeno entre moléculas orgánicas.

Cuando el catión de cambio de la arcilla es un catión orgánico, existe la posibilidad de interacción entre compuestos orgánicos a través de puentes de hidrógeno.

3) También se puede dar este enlace a través del

oxígeno e hidrógeno de los hidroxilos de la arcilla; éste ha sido el modo de interacción primeramente considerado en los compuestos órgano arcillosos.

Johns y Sen Gupta (65), sugieren que el enlace - hidrógeno entre los grupos NH de los iones alquilamonio y los oxígenos de la lámina del silicato es el responsable - de estabilizar la orientación de esos cationes orgánicos - dentro de la estructura de la vermiculita.

Mortland (62), observa que la urea adsorbida en el espacio interlaminar de la montmorillonita exhibe vibraciones de tensión a frecuencias más altas que la urea sólida, resultados que también fueron encontrados por Farmer y Ahdrichs (56).

e) Adsorción de moléculas orgánicas mediante fuerzas Van der Waals.

Las fuerzas Van der Waals o fuerzas físicas, operan sobre los iones o moléculas, pero son relativamente débiles. Resultan de la atracción de dipolos oscilantes entre átomos cercanos que decrecen rápidamente cuando aumenta la distancia entre las especies interaccionantes. Llegan a ser bastante significativas en los complejos arcilla-compuesto orgánico particularmente, ya que estas interacciones son aditivas. Greenland (66) sugiere un aumento de 400 caloría por

mol para cada CH_2 que aumente la cadena de iones N-alquilamonio, y piensan que con los cationes grandes, las fuerzas Van der Waals son las que dominan el proceso de adsorción.

*f) Adsorción de moléculas orgánicas mediante la -
formación de enlaces pi.*

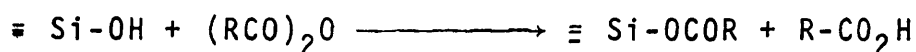
Una característica de los metales de transición es la de formar complejos con moléculas neutras, particularmente si son hidrocarburos no saturados (25) (67). Las características de los metales de transición que tienen orbitales d, permiten a ciertos hidrocarburos no saturados y a sus derivados, enlazar éstos con los metales, a través de la donación de electrones pi muy específicos entre el benceno, xileno, clorobenceno y la montmorillonita Cu (II) y Ag (I). Con otros cationes de cambio el complejo no se formaba.

g) Efectos de entropía.

La adsorción de soluciones polímero en arcillas, está favorecida cuando hay un cambio de entropía positivo en el sistema Greenland (68), encuentra un efecto de entropía positivo en la adsorción de un polímero de glicina en la montmorillonita, Parfitt (69), al estudiar la sorción de polímero - sobre esta arcilla observó que cuando había cambios de entropía positivos, se favorece el proceso de adsorción de polímeros de elevado peso molecular.

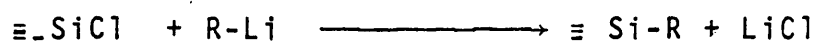
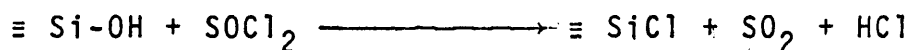
h) Adsorción de moléculas orgánicas con la formación de enlaces covalentes.

Es posible crear enlaces entre el silicato y otros grupos orgánicos, Uytterhoeven y Fripiat (70), formaron enlaces SiO-C haciendo reaccionar anhídridos ácidos con arcillas:



donde R es cualquier grupo alquilo y los grupos hidroxilos - serían el lugar de ataque al silicato por las moléculas orgánicas.

Se ha realizado otra reacción a través de dos pasos sucesivos, utilizando cloruro de tionilo:



dónde R es un grupo alquilo o arilo.

Aragón y colaboradores han conseguido metilar y fenilar la montmorillonita (71), (72) y más recientemente, Fripiat y Mendelovici (73), han obtenido derivados metilados del crisotilo.

1.4.2.- Interacción de polímeros con arcilla

Los mecanismos de enlace que se aplican a la sor-

ción de polímeros, dependen de los grupos funcionales que presente la molécula sorbida y las distintas formas estructurales que puedan adoptar. Según la idea de Parfit (69), los efectos de entropía juegan un papel muy importante para que estas sustancias puedan ser adsorbidas por la superficie de la arcilla. Las distintas estructuras que pueden adoptar las moléculas sorbidas, así como la relación entre polímero - disolvente con la arcilla tienen un efecto importante en los efectos de entropía. La sorción de polímeros - está caracterizada por la adsorción lenta de material orgánico y por una pequeña influencia de la temperatura. Muchos de los procesos están determinados por la naturaleza del disolvente.

Al estudiar la adsorción de alcoholes polihidroxilados de moléculas con peso molecular alto, alrededor de - 1000 en la montmorillonita, Schott (74) encontró mayor adsorción en la montmorillonita cálcica que cuando era sódica, por ello, pensó que la adsorción se verificaba por interacción directa entre los oxígenos y los cationes Ca^{+2} y también a través de puentes de hidrógeno con moléculas de agua.

Clapp y colaboradores (75) investigaron la sorción de un polisacárido bacterial en la montmorillonita y encontraron un espaciado máximo de 16,9 Å. Comprobó que la sorción dependía del grado de dispersión de la arcilla que era fun-

ción del catión de cambio y de la concentración de la sal.

Parfitt (69) ha estudiado la adsorción de un número de polímeros y polisacáridos por la montmorillonita, así como Finch y colaboradores (77).

El enlace de polietileno con la superficie de la arcilla, a través de un intermedio con radiación ionizante, ha sido estudiado por Nahin (78). Con él pudo ocasionar enlaces entre el polietileno y la superficie de la montmorillonita, averiguando que con este tratamiento resultaban arcillas mucho más estables que las muestras que no eran irradiadas. Los resultados indicaban que el polietileno podría estar enlazado directamente a la superficie de la arcilla y que el resultado era más efectivo, ésta contenía ya un compuesto como el alcohol polivinílico, que si aquella era completamente inorgánica.

La sorción de poliestireno con un grupo amino terminal por kaolinita y montmorillonita fué investigada por Dekking (79) quien encontró que la adsorción sobre la superficie de la arcilla podría ser por un proceso de ión de cambio cuando se usaba la sal de poliestireno-amino o por protonación ácido-base si el poliestireno-amino reaccionaba con la arcilla ácida. Los complejos arcilla polímero así formados tenían propiedades distintas de las inorgánicas. Como podía esperar, los complejos eran hidrófobos. Los datos

de difracción de rayos X indicaban una monocapa de espesor en la montmorillonita.

También Van Olpen (80) preparó varios geles de arcilla con polielectrolitos y encontró que dichos geles tenían mayor resistencia que las arcillas de partida. Más tarde, - encontró que tales complejos se podían utilizar para separaciones cromatográficas ya que con estas columnas se podían - separar el orto, meta y para xileno con facilidad.

1.5.1.- *Reacciones características de los compuestos orgánicos de silicio.*

La semejanza en las configuraciones electrónicas del carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) y del silicio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), hace que las propiedades químicas de uno y otro elemento sean muy parecidas. Por ello, el enlace Si-Si es considerablemente análogo al C-C. Pero el enlace Si-C, es una especie completamente diferente.

El C y el Si pertenecen a diferentes periodos del grupo IV, el silicio es el más electropositivo de los dos, ya que la electronegatividad del grupo disminuye con el peso atómico. Un enlace covalente Si-C polariza el electrón común de enlace en la dirección del C ya que la carga del núcleo del átomo de carbono no se halla ocultada por una capa L y sin embargo, ejerce una fuerte atracción sobre los e-

trones implicados en el enlace. Por esta razón, un carbono enlazado a un átomo de Si es más electronegativo que un si licio con sustituyentes idénticos.

1.5.2.- Reacciones de hidrólisis de los compuestos organosilícicos.

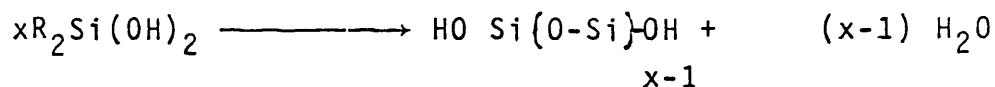
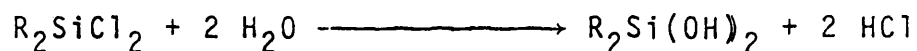
En la hidrólisis de los compuestos organosilícicos se forman unas sustancias del tipo silanol. Con exceso de agua en medio ácido éstos pueden formar poliorganosilanoles que llegan a transformarse en poliorganosiloxanos producidos por lentos pasos de condensación entre grupos silanoles de la misma molécula o de moléculas distintas. El que domine una reacción u otra, depende de las condiciones en las que ésta se verifique y de los reactivos utilizados. Es posible que la reacción de polimerización predomine en aquellos compuestos que tienen grupos OH en la misma molécula.

Cuando los productos que resultan en la hidrólisis son dialquilisilanoles, como éstos, tienen dos lugares reactivos, la condensación y la polimerización puede proceder en dos direcciones y por ello formar polímeros cíclicos y lineales, según que el fenómeno de condensación se verifique entre grupos pertenecientes a una misma molécula o a moléculas distintas.

Los datos encontrados por Kipping (81) cuando la

reacción la verificaba en solución acuosa, mostraron que no es posible obtener una forma pura, sino una mezcla de polímeros lineales y cíclicos de distinto tamaño. De las formas cíclicas la formación de tetrámero era la más abundante.

Los productos de hidrólisis primarios se pueden convertir en cadenas muy largas por calentamiento, ya que el desarrollo de éstas, se realiza por condensación de los grupos silanoles finales.



Como la concentración de los grupos reactivos decina constantemente durante la policondensación, la velocidad de reacción también disminuye.

En estas reacciones de condensaciones se forman enlaces siloxanos y las sustancias que se obtienen reciben el nombre de siliconas. Los reactivos que eliminan agua favorecen el mecanismo de formación de estos enlaces.

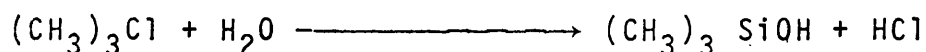
Cuando los radicales orgánicos, son grupos metilos, las sustancias que se forman reciben el nombre de metilsiliconas. Con este nombre, se incluyen sustancias que presentan distintas formas físicas. Así, los aceites están formados por moléculas lineales de longitud limitada, las resinas son -

agregados de estructuras cíclicas y lineales pero con enlaces transversales y los elastómeros son superpolímeros con pesos moleculares mucho mayores de configuración desconocida.

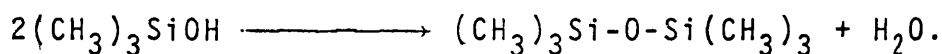
Rochow E.G. (82) estudia la reacción de varios haluros de silicio y llega a las siguientes conclusiones:

a) Hidrólisis de trimetilclorosilano.

Esta sustancia reacciona instantaneamente cuando se encuentra en contacto con el agua, transformándose en trimetilsilanol, de acuerdo con la reacción:

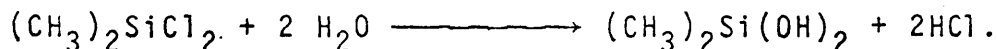


El trimetilsilanol es muy difícil de aislar, ya que inmediatamente, experimenta una reacción de condensación de dos moléculas de este silanol con pérdida de una de agua (83) obteniéndose como único producto de condensación hexametildisiloxano.



b) Hidrólisis de dimetildiclorosilano.

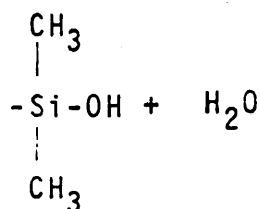
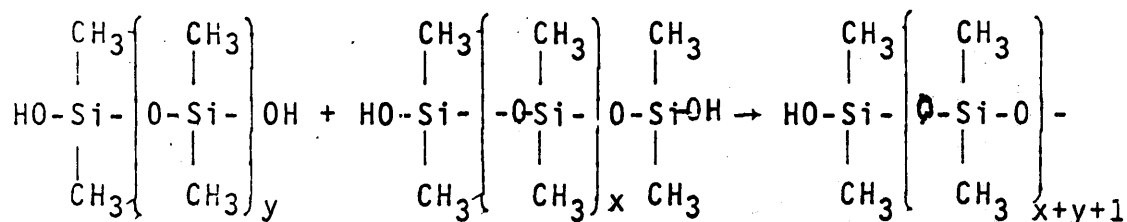
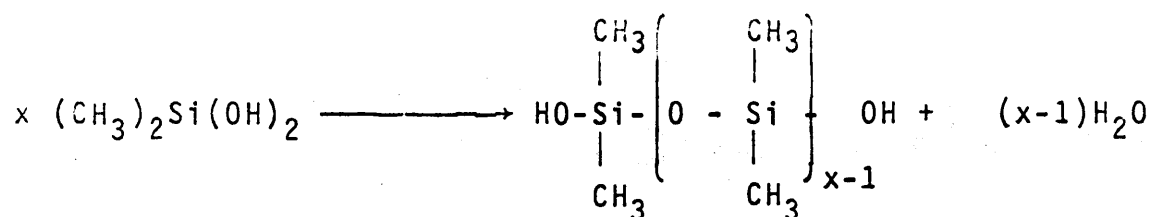
Cuando el dimetildiclorosilano se encuentra en contacto con el agua ésta experimenta de inmediato una reacción de hidrólisis para transformarse en dimetildisilanol.



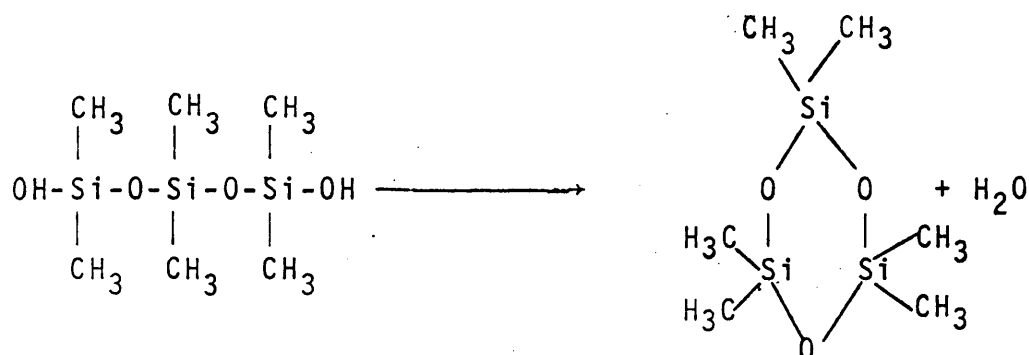
Este compuesto no se ha podido aislar, (81), ya que inmediatamente después de formado, se verifican reacciones de policondensación entre moléculas de dimetildisilanol para formar polímeros cíclicos y lineales de distinto tamaño.

Cuando la condensación se hace entre grupos silanoles pertenecientes a moléculas distintas, el polímero formado es lineal.

También se puede verificar la condensación entre moléculas de distinto tamaño.



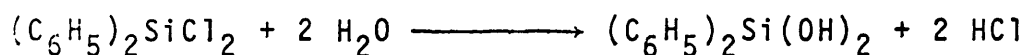
Si la condensación surge entre dos grupos OH de la misma cadena se forman polímeros cíclicos.



La facilidad con que se forman los productos cíclicos es un factor característico de la hidrólisis de este diclorosilano. Mientras en la química del carbono los anillos de cinco y seis átomos son los más estables, el anillo de ocho átomos (tetradisiloxano) es aparentemente la configuración más estable, ya que el de seis (trímero siloxano), - presenta tensiones entre sus enlaces y por ello, no resulta tan estable.

c) Hidrólisis de difenildiclorosilano.

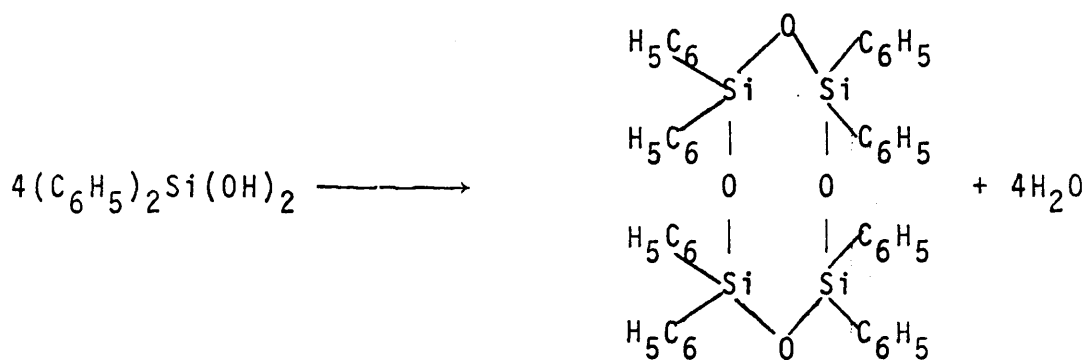
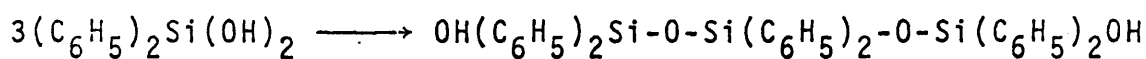
La hidrólisis del difenildiclorosilano por acción del agua y un disolvente inerte, según los datos encontrados por Kipping (81), da lugar a difenildisilanol:



Este silanol se polimeriza inmediatamente, transformándose en polímeros lineales y cíclicos del tipo siloxanos.

El autor no encontró un producto puro, sino una mezcla de varios. Igual que ocurre en la hidrólisis del dimetil-

diclorosilano en el caso de las formas cíclicas, predomina el tetrámero siloxano.



Parece que la forma molecular que adopta la sustancia no está determinada por la temperatura.

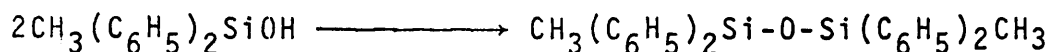
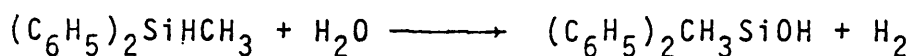
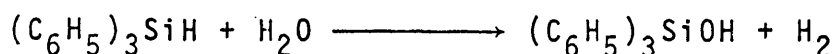
d) Hidrólisis de trifenil y difenilmetilsilano.

Rochow G.E. (82), comprobó experimentalmente que es tos compuestos se hidrolizan transformándose en silanoles. Pien sa que como el silicio en silanos es más electropositivo que el hidrógeno, estos reactivos reaccionan rapidamente con los hidroxilos del agua, dejando el hidrógeno en forma de hidru ro, que luego reaccionan con los protones del agua desprendién dose en forma de hidrógeno molecular, y el resto de la molécu la forma un silanol.

Este tipo de reacciones también han sido investiga-
das por Swain, Esteve y Jones (84), quienes al estudiar la -
hidrólisis de fluoruro de trifenilsilano encontraron que es -

sensible al pH, también los estudios realizados, Tattcock (85), le llevan a la misma conclusión.

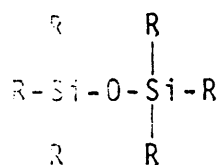
Las experiencias realizadas por Krauss H.H. Reynolds (86), ponen de manifiesto claramente la reacción de hidrólisis del trifenilsilano y difenilmetil silano:



También han comprobado que la oxidación de estos silanos puede ser catalizada por la presencia de compuestos de Fe (III) y sales de Cu(II).

1.5.3.- Propagación y formación de enlaces siloxanos según las propiedades dador-aceptor de los sustituyentes orgánicos.

Según los estudios realizados por Noll (87), los grupos orgánicos R que son dadores de electrones causan un debilitamiento del enlace Si-O-Si, ya que incrementan la polaridad de este enlace mientras los grupos R que son aceptores de electrones lo fortalecen por incremento del doble enlace. La influencia del enlace siloxano sobre el de Si-C actúa en dirección inversa:



Si-O-Si enlace debilitado.

Si-C enlace fortalecido.

R = dador de electrones.

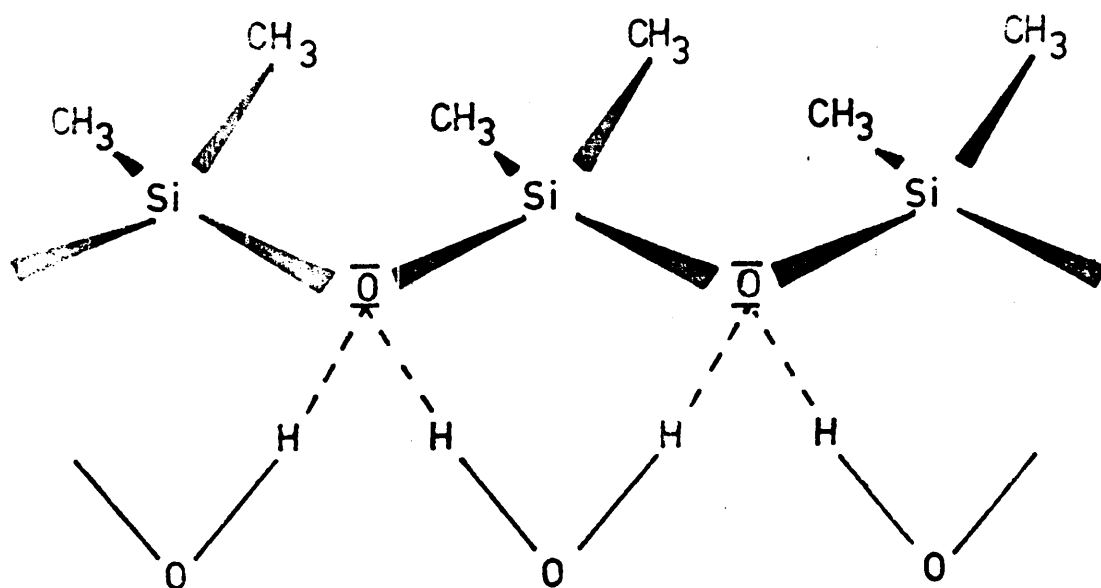
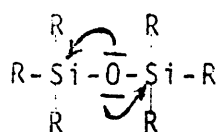


Fig.4.- Enlace de hidrógeno entre dimetil disiloxanos y agua.



Si-O-Si enlace fortalecido

Si-C enlace debilitado

R = aceptor de electrones.

El autor indica que la alteración de la densidad electrónica del oxígeno siloxano, debido a las propiedades dador-aceptor de los sustituyentes R, influyen de manera - sensible el comportamiento de los siloxanos.

Este autor indica que cuando los sustituyentes R son grupos metilo, las cadenas de siloxano que existen en - disolución se colocan sobre la superficie del agua a manera de un capilar, mientras que los grupos metilos lo hacen ale

jándose de ella lo máximo posible.

La densidad electrónica en el oxígeno siloxano debido a los sustituyentes metilos, favorece la formación de enlaces de hidrógeno, por ello se puede pensar que adoptan la posición que indica la fig. 4.

1.5.4.- Reacciones de los grupos silanoles con los compuestos organosilícicos.

Los primeros trabajos efectuados con reactivos organosilícicos para formar enlaces covalentes del tipo siloxano fueron llevados a cabo sobre geles de sílice.

Se ha comprobado que la sílice, particularmente en forma de tierra de diatomeas, es un material soporte muy usado en cromatografía de gases. Una de las condiciones que debe reunir el material utilizado para esta técnica, es que la superficie debe ser homogénea y no reactiva con las moléculas adsorbentes. Por éso, para neutralizar la alta reactividad que presentan muchas superficies, se ha tratado de formar un fuerte enlace entre grupos hidroxilo de la superficie y los radicales orgánicos. Cuando los grupos hidroxilos son reemplazados por un grupo metoxi, las propiedades de adsorción de la superficie, son completamente distintas. Un buen ejemplo para ilustrar este cambio en las propiedades de adsorción de superficies metiladas, ha sido el encontrado por Folmann y Yates en la expansión de vidrio poroso durante el proceso de adsorción (88).

Se ha demostrado que los clorosilanos metilados son muy eficaces para deshidroxilar superficies y estas reacciones han sido empleadas por la escuela rusa (89), (90) (91), con este fin.

En una reacción con sílice exenta de agua, ya que ésta fué secada a 150°C antes de la reacción con trimetilclorosilano bajo condiciones de reflujo, se formaron enlaces siloxanos con los OH silanoles, según indica Galkin G.A. (89), aunque no logró una deshidroxilación compleja de la superficie, según se observa en los datos espectroscópicos.

Fedoseev. A.D. y Kurcharskaja (92) también han formado enlaces siloxanos haciendo reaccionar compuestos organosilícicos con kaolín utilizando ultrasonido.

Más tarde, Lentz (93), ha descrito un método que permite la obtención de los derivados metilados de silicatos tales como el olivino y la hemimorfita, conservando intacto el esqueleto silícilo fundamentalmente, mediante una solución de ácido clorhídrico en isopropanol por hidrólisis ácida del hexametildisiloxano. Después de protonar la arcilla, reacciona con los silanoles creados en una reacción de condensación del derivado metilado.

Según el autor, la presencia de isopropanol en el medio de la reacción tiene como misión evitar el proceso de

combinándose con los grupos silanoles creados y la superficie del mineral (93). Reflexionando sobre este punto y nos damos cuenta que el ataque con ácido clorhídrico (90), (98) es un ataque al tipo de ataque que se produce en

Haciendo uso del trabajo de Lentz, Fripiat, J. J. y Mendelovici (73), han conseguido metilar crisotilo utilizando hexametildisiloxano en medio ácido clorhídrico. Con este ácido desplazan el magnesio del silicato conservando la morfología tubular del silicato, pero la superficie específica de éste aumenta considerablemente y el enlace Si-O-Mg es reemplazado por Si-O-Si(CH₃)₃. La morfología inicial desaparece para formar un derivado bidimensional de peso molecular elevado.

También siguiendo el trabajo de Lentz, Zapata, Castelain, J. P., Mercier y Fripiat, J. J. (95) describen el proceso de obtención de los derivados vinílicos y alílicos del crisotilo y de la vermiculita. Para ello, los autores extraen el magnesio del silicato por ataque con ácido clorhídrico y efectúan el injerto por reacción progresiva del metil vinil diclorosilano o dimetil alil diclorosilano con los grupos silanoles creados. Los autores no hacen referencia a la formación de complejos interlaminares. Parece que en el caso de la vermiculita que es un silicato laminar, solamente han estudiado el complejo formado en la superficie externa del silicato.

Estos investigadores indican que durante este tra-

tamiento, cuando varían la temperatura y la concentración, consiguen derivados en los cuales el tamaño de los radicales varían dentro de una amplia gama.

Hasta el momento no aparecen datos en la bibliografía que pongan de manifiesto la existencia de complejos interlaminares obtenidos por reacción entre silicatos que presentan estructura laminar y compuestos organosilícicos, por éso en este trabajo, se procede a estudiar la formación de complejos interlaminar entre la montmorillonita y varios de rivados orgánicos de silicio.

Dada la importancia que tienen los cationes de - cambio en las reacciones arcilla-compuesto orgánico; en este trabajo se ha utilizado montmorillonita, con cationes de cambio diferentes. Para ello, se ha empleado la montmorillo nita de Wyoming (en estado natural), ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} .

En este trabajo se han utilizado reactivos organosilícicos que en disolución acuosa presentan características reactivas distintas, según se ha comentado anteriormente, ya que se ha pensado que su reacción entre las láminas de la arcilla podría tener cierta analogía con la que presentan en disolución.

Para poner de manifiesto la influencia de la temperatura en estas reacciones, se ha verificado la síntesis de

los complejos a distintas temperaturas (la del ambiente, 90°C y 150°C).

Pensando en la influencia del agua sorbida en la región interlaminar de este silicato, los complejos se han obtenido con la arcilla hidratada, ya que estaba secada a temperatura ambiente, y parcialmente deshidratada, puesto que antes de ser tratada la arcilla con el silano, era calentada a 120°C y mantenida a vacío en un desecador.

También en este trabajo se ha procedido a estudiar las características y propiedades de sorción de los materiales sintetizados.

II.- MATERIALES Y METODOS.

II.1.- SUSTANCIAS EMPLEADAS

Las sustancias empleadas en nuestras investigaciones, las podemos clasificar en dos grupos:

a) *Utilizadas como sorbentes:*

Se utilizó montmorillonita Wyoming, de color grisáceo que se encuentra en Upton, Wyoming, en la región de Jhon C. Lane, situada al nordeste de Newcastle (E.E.U.U.), catalogada en referencia Clay. Minerals A.P.I., Research Project 49 como la 25 b. Esta montmorillonita tiene origen volcánico con impurezas de cuarzo y fesdespato (ortosa y plagioclasa sódica: cuarzo 5%; plagioclasa sódica 3%; ortosa 1-2%, calcita - 0,5% y trazas de limonita).

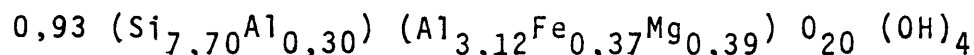
El análisis químico de la arcilla fué realizado por "Ledoux and Company of New York City", bajo la dirección de Bowden W.C. siendo el que a continuación se detalla:

Si O ₂	57,49 %
Al ₂ O ₃	20,27 %
Fe ₂ O ₃	2,92 %
Fe O	0,19 %
Mg O	3,18 %
Ca O	0,23 %
Na ₂ O	1,32 %
K ₂ O	0,28 %
H ₂ O ⁺	8,85 %

H_2O^-	7,63 %
TiO_2	0,12 %

Los datos están tomados de: Referencia Clay Mineral API Rescard Project 49, p. 53).

La fórmula estructural calculada por Heller et al (1962) para este silicato es:



En la capa tetraédrica pequeñas cantidades de Si^{+4} son sustituidas por Al^{+3} y en la octaédrica el Al^{+3} está - sustituido por Fe^{+3} y Mg^{+2} .

Los cationes de cambio de esta montmorillonita - Wyoming son el Na^+ y en menor proporción el Ca^{+2} .

Para obtener las muestras homoiónicas de cobre y níquel, se ha utilizado montmorillonita sódica de Almería, arcilla tipo Wyoming, procedente de los Trancos, con el siguiente análisis químico:

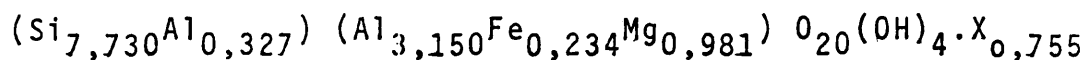
SiO_2	57,01 %
Al_2O_3	24,87 %
Fe_2O_3	3,20 %
Mg O	5,34 %
Ca O	0,72 %
Na_2O	2,03 %

K_2O	0,62 %
H_2O^+	7,10 %

Los datos del análisis químico expresado en razones molares son los siguientes:

SiO_2/Al_2O_3	3,990
Fe_2O_3/Al_2O_3	0,084
MgO/Al_2O_3	0,560
CaO/Al_2O_3	0,055
Na_2O/Al_2O_3	0,142
K_2O/Al_2O_3	0,029

La forma estructural de esta arcilla se puede representar de la forma siguientes:



La capacidad de cambio es de 97 meq/100 grs.:

Ca:10,5; Mg: 26,4; Na: 59,7; K: 5,1.

Los datos han sido suministrados por Martín Vivaldi, J.L. y González, J. "Las bentonitas del Cabo de Gata" Bol. Geol. y Miner LXXIX-VI (1958) - 605/611, y Linares González J. "Los yacimientos de bentonita de la provincia de Almería". Tesis doctoral. Universidad de Granada (1961).

b) Utilizadas como sorbatos:

Se han empleado: trimetilclorosilano, dimetildi-

clorosilano, difenildiclorosilano, defenilmetilsilano, tri-
fenilsilano, hexametildisiloxano, amina~~s~~, alcoholes, cetonas
e hidrocarburos.

Los silanos, amina~~s~~, alcoholes y cetonas, proce-
dían de la casa Fluka y son de pureza máxima 99%. Los hidro-
carburos fueron suministrados por la casa Merck y son de pu-
reza máxima; a excepción del indeno e indano que los sumi-
nistró Ferosa con un 97% de pureza.

II.2.- TECNICAS Y APARATOS EMPLEADOS PARA EL ANALISIS Y ES- TUDIO DE LOS DISTINTOS COMPLEJOS OBTENIDOS.

Para el estudio de los complejos se han utilizado
las siguientes técnicas:

II.2.1.- Difracción de rayos X.

II.2.2.- Espectroscopía infrarroja.

II.2.3.- Análisis térmico diferencial y ponderal.

II.2.1.- Difracción de rayos X.

Entre los problemas que tratamos de investigar en
este trabajo, se encuentra la sorción interlaminar de molé-
culas y su orientación entre las láminas del silicato. Pa-
ra ello, se ha realizado un estudio mediante difracción de
rayos X.

En los diagramas obtenidos, se han calculado los espaciados interlaminares de los complejos formados y la posible disposición que adopta el material entre las láminas de la arcilla.

Los materiales preparados son microcristalinos, - al igual que las arcillas de partida, por lo que se ha utilizado la técnica Debye Scherrer, empleando una cámara Philips 1024 de 114,83 mm. de diámetro con colimador especial según Mac Ewan (96) para espaciados hasta de 40 Å. En todos los casos se empleó un tubo de rayos X con ánodo de cobre y filtro de níquel y se trabajó a 40 kw y 20 mA. Las películas utilizados fueron de la marca ILFORD X-RAY FILM, Industrial G de 10 x 48 cm. y el tiempo de exposición de tres horas. También se utilizó un difractómetro Philips PW 1049/01 que trabaja igualmente a 40 kw y 20 mA, provisto de registro gráfico.

Con objeto de evitar al máximo los errores de absorción, las muestras se introdujeron en tubos capilares de vidrio lindeman de 0,2-0,25 mm. de diámetro.

El análisis se realizó en atmósfera de aire y a - temperatura ambiente.

Los diagramas fueron leídos en un visor Guinier de la firma Enraf-Nonius modelo 886, de cinco aumentos con el que se logra una precisión en la lectura de 0,02 mm.

Para la obtención del valor de d , se han utilizado las tablas "X-Ray DIFFRACTION TABLES" by H. Donald Blos, en las que aparecen los valores de d , en función del ángulo encontrado en los diagramas con la radiación K_{α} del cobre después de pasar por el filtro de níquel.

II.1.2.- Espectroscopía infrarroja.

El estudio de los complejos órgano-arcillosos por espectroscopía de absorción en el infrarrojo, es muy útil cuando el compuesto orgánico absorbido presenta un espectro de absorción infrarroja bien estudiado. Su estudio puede suministrar numerosos datos sobre:

- La naturaleza de las interacciones entre las moléculas orgánicas adsorbidas y la red del mineral que puede intuirse observando los cambios de frecuencia de las bandas a diagnosticar en el espectro.

- Las modificaciones de estructura de las moléculas orgánicas adsorbidas mediante las nuevas frecuencias registradas en el espectro que presenta el material.

En este estudio se trata de conocer las modificaciones químicas de las moléculas adsorbidas entre las láminas de la arcilla por las reacciones verificadas entre la montmorillonita y los silanos empleados.

Para obtener los espectros de absorción infrarroja que caracterizan estos materiales, se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 225 equipado con red de difracción y prisma de KBr, registrador totalmente automático desde 5000 a 200 cm^{-1} . Manantial global refrigerado por aire y amplificador, registrador de tambor con retroceso automático. El aparato se encuentra instalado en el Instituto de Edafología y Biología Vegetal "Alvareda" del C.S.I.C.. Los espectros se han registrado en la zona de frecuencias 4000-400 cm^{-1} . Para el rango de frecuencias 4000-1400 cm^{-1} , se utilizó una suspensión de fluorolube y en el intervalo 1400-400 cm^{-1} , pastillas de bromuro potásico.

II.2.3.- Análisis térmico Diferencial y Ponderal.

Para estudiar las variaciones energéticas y la descomposición de los complejos obtenidos con la variación de temperatura, se han realizado los estudios de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Térmico Ponderal (ATG); en el primero, se ha empleado un equipo Deltatherm, modelo D-2000 R, fabricado por la firma Technical Equipment, Corporation, USA. equipado con hornos para calentar hasta 1250°C y diecinueve velocidades diferentes, desde 2°C por minuto hasta 20°C por minuto. El portamuestras modelo F 330 1R es de inconel y está dispuesto de forma que permite trabajar en atmósfera controlada y con cuatro muestras simultáneamente. Como indica la fig. 5, lleva nueve huecos cilíndricos que alojan sendos termopares de chromel-alumen, modelo F 2007. Los termopares tienen la ca

beza al descubierto y el resto recubierto por un tubo bifi-lar refractario forrado con chapa finísima de inconel. El -noveno termópar, que es el de referencia, mide la temperatu-ra del portamuestras y los otros ocho corresponden a las cua-tro muestras y sustancias respectivas de referencia parale-las, que se utilizó en todos los casos $-Al_2O_3$ previamente cal-cinada a $1000^{\circ}C$ y pasada por un tamiz 270 (A.S.T.M.), de -
0,053 mm/luz.

Dispone de controles de sensibilidad que son amor

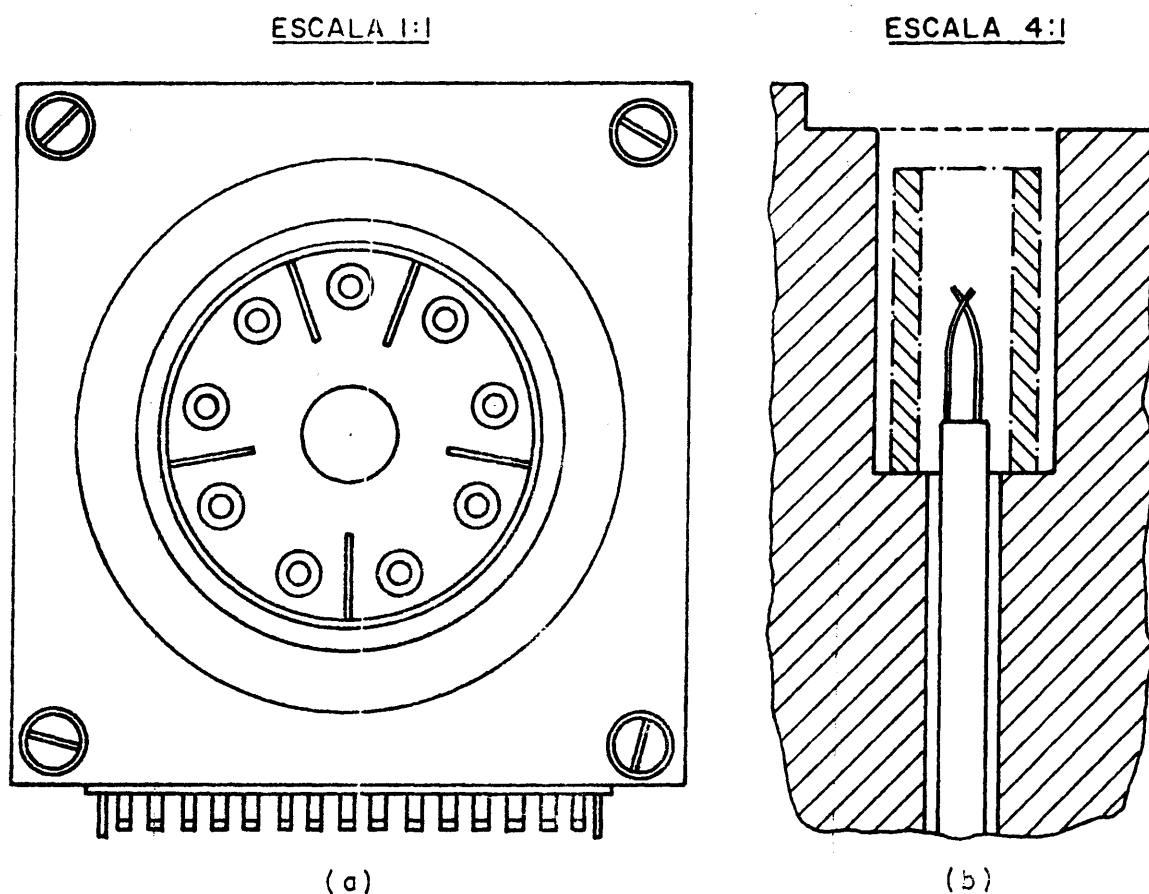


Fig. 5.- Portamuestras utilizado para ATD

a) planta del portamuestras.

b) sección de uno de los pozos.

tiguadores de impedancia constante que permiten seleccionar a voluntad el 100, 50, 25, 10 y 5 por ciento de la sensibilidad posible, que es de 20 microvolts. por pulgado de desviación en el registro.

Cuando se desea trabajar con una cantidad de sustancia pequeña menor que la que cabe en el hueco portamuestras, se pueden emplear micropozos refractarios modelo F - 3093, de 1/8" de diámetro interior, que se coloca como indica la fig. 5. y permite trabajar con muestras de 5 a 50 mg.

En este trabajo se ha empleado el método micropozo con termopares protegidos de cromel-alumen a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, en un intervalo de temperaturas de 50°C-800°C y con una sensibilidad del 50%.

Los análisis termogravimétricos se hicieron en un aparato Deltatherm, modelo D-4000, diseñado para trabajar - en conjunción con la unidad básica Deltatherm D-2000 R anteriormente descrita. Las velocidades de calefacción, indicación y programación de temperaturas vienen determinadas por dicha unidad básica.

El equipo posee una electrobalanza ultrasensible - tipo Cahn, de torsión y cero automático, equipada con un horno vertical y las capsulas portamuestras utilizadas son de platino.

II.3.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Los complejos se obtuvieron sobre sustratos diferentes:

- 1.- Montmorillonita Wyoming en estado natural.
- 2.- Montmorillonita Wyoming acidificada.
- 3.- Montmorillonita de Almería transformada en homoiónica con cationes de cambio de metales de transición: Cu^{+2} y Ni^{+2} .

II.3.1.- Tratamiento y purificación de la montmorillonita Wyoming.

La muestra inicial se secó a 90°C durante doce horas. A continuación se molía en un mortero de ágata haciéndola pasar después por un tamiz del número 400 de la serie ASTM, con el fin de eliminar impurezas y obtener un material más homogéneo que el de partida. Posteriormente la arcilla fué sometida a diversos tratamientos para eliminar la materia orgánica y demás impurezas que pudiera contener. Por ello, se mantuvo la arcilla durante veinticuatro horas en contacto con agua - oxigenada a unos 60°C . Después se seleccionó una suspensión - de partículas de $0,5 \mu$, mediante centrifugación de la muestra en agua destilada a 1800 r.p.m. durante un tiempo de quince - minutos (97).

11.3.2.- Obtención de la montmorillonita ácida.

Para obtener la montmorillonita ácida se siguió el método utilizado por Girod (98). Se partió de cinco gramos de montmorillonita Wyoming, purificada previamente, que se colocaron en un tubo de centrífuga, se trató varias veces con una disolución 1N de cloruro potásico a fin de que los iones K^+ desplazasen los iones cambiables de la montmorillonita considerada. El exceso de cloruro potásico se eliminó por sucesivos lavados con agua destilada, hasta que en las agua de lavado no se apreciaban cloruros en su reacción con nitrato de plata.

La muestra así preparada, se dispersó en 70 ml. - de ácido clorhídrico 0,1M y se dejó en contacto durante veinticuatro horas, seis de ellas en un agitador magnético. Una vez centrifugada la muestra se separó el sólido por decantación. Se lavó repetidas veces con metanol al 80%, hasta que las aguas de lavado no dieron reacción de cloruros al añadir nitrato de plata. A continuación, se secó en la estufa a 90°C durante doce horas, para eliminar el posible alcohol que pudiera quedar entre las láminas del silicato. Después de moler las muestras en un mortero de ágata, se hizo pasar por un tamiz de la serie ASTM. La muestra así tratada quedó dispuesta para su uso.

II.3.3.- Preparación de las muestras homoiónicas.

La montmorillonita de Almería se purificó por el método que se ha descrito anteriormente para la montmorillonita Wyoming. La muestra ya preparada se agitó durante cuatro horas con una disolución 1N de cloruro de cobre y níquel. Posteriormente, se lavó la muestra varias veces con metanol al 80%, para lograr la eliminación del catión en exceso y de cloruro, hasta que en el líquido de lavado no apareciesen muestras de ellos. La presencia de los cloruros se ponía de manifiesto por su reacción con nitrato de plata. La existencia de níquel se advertía con EDTA, en medio alcohólico amoniacal y la del cobre con ferrocianuro potásico.

Después de este tratamiento las muestras se secaron a 90°C y se pulverizaron en mortero de ágata para luego pasarlas por un tamiz de 400 mallas; como en los casos anteriores. La arcilla así preparada, se empleó en la formación de los complejos que se detallará a continuación.

II.4.- DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE CAMBIO Y DEL CONTENIDO CATIONICO TOTAL DE LAS MUESTRAS HOMOIIONICAS.

Para determinar la capacidad de cambio, se ha utilizado el método propuesto por Mackenzie (99) introduciendo ligeras modificaciones que no afectan el objetivo del proceso.

Se pesaron cuatro muestras de 0,5 gramos de montmorillonita homoiónica y se colocaron en sendos tubos de - centrífuga teniéndolas en contacto con 40 mililitros de acetato amónico 1N, manteniéndolo en agitación magnética durante treinta minutos. El proceso se repitió seis veces recogiendo el líquido sobrenadante de cada centrifugación por decantación. Posteriormente se lavó con agua y metanol al 80% hasta la desaparición del exceso de iones NH_4^+ en la arcilla, dejando secar el sólido residual al aire.

El valor de la capacidad de cambio se determinó a través del NH_4^+ , en la arcilla residual y analizando el contenido de cationes que permanecían en los líquidos de lavado.

Para la valoración de amonio se utilizó una destilación alcalina con aparato Kjerldhal de escala semimicro.

En el análisis de cationes se utilizó absorción atómica con un aparato UNICAM SP A 90, serie 2 y lámpara de cobre y níquel. Los resultados de capacidad de cambio están expresados en meq/100 grs. de sustancia calcinada a 900°C .

Para determinar la cantidad total de cationes se pesaron 0,2 gramos de muestra homoiónica en un crisol de platino y se disgregaron añadiendo 1 mililitro de ácido perclórico al 60% y 4 mililitros de ácido fluorídrico. Se dejó en un baño con aceite durante doce horas a $70-80^\circ\text{C}$,

tapándolo previamente con un vidrio de reloj. A continuación se calentó hasta que cesaron los desprendimientos de humos blancos, cuidando que no llegase a sequedad total. El residuo se llevó a un matraz aforado de 250 ml y se enrrasó con agua. Así se analizaron los contenidos de Cu y Ni por absorción atómica.

11.5.- OBTENCION DE LOS COMPLEJOS CON SILANOS.

Para la obtención de estos complejos se ha hecho - reaccionar: trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, difenildiclorosilano, difenilmetilsilano y trifenilsilano con la montmorillonita en sus cuatro formas distintas (Wyoming, ácida, Cu^{+2} , y Ni^{+2}), utilizando en el tratamiento térmico tres temperaturas distintas (la del ambiente, 90°C y 150°C).

Cuando los reactivos empleados eran trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, difenilmetilsilano y difenildiclorosilano, como éstos, son líquidos, se utilizó un tratamiento similar. Para el trifenilsilano, que es sólido, se hicieron pequeñas modificaciones que se detallaran seguidamente.

El método seguido en la síntesis de los complejos - obtenidos al utilizar los cuatro silanos líquidos es muy sencillo y se puede resumir de la forma siguiente:

En una botella de vidrio pirex de 150 mililitros

se introdujeron 5 gramos de montmorillonita ya preparada en la forma descrita en el apartado I.3, con 10 ml. de silano para que quedase líquido en exceso sobrenadante con la arcilla. Al ponerse en contacto sorbente y sorbato, se producen fuertes reacciones exotérmicas que son acompañadas de un gran desprendimiento de gases, que según se comprobó eran de ácido clorhídrico, cuando el silano lo tenía en su constitución.

La muestra ya introducida en la ampolla permanecía a temperatura ambiente para que se eliminase la mayor parte de los gases de reacción y a continuación se cerraba al soplete. En la operación de cierre se producían gran cantidad de gases ocasionados por el calor de la llama, que daba lugar a combustiones haciendo imposible su cierre. Para evitar este problema, la botella fué introducida en un vaso Dewar con aire líquido, mientras se cerraba. Más tarde las ampollas envueltas en tela de amianto se introducían en un cilindro de acero y se mantenían en una estufa a temperatura fija (90°C ó 150°C) durante una semana. Cuando el tratamiento se hacía a temperatura ambiente, la ampolla se cerraba e introducía dentro del cilindro que se exponía a la atmósfera durante el mismo periodo de tiempo.

Transcurridos estos siete días la botella se abría al soplete, tomando las mismas precauciones que a la hora del cierre. Después se secaba la muestra y se eliminaba el reac-

tivo por decantación. El residuo sólido se lavaba con hexano para eliminar el exceso de reactivo, ya que éste es soluble en el hidrocarburo y después se secaba en la estufa a 70°C para que no quedasen restos del material parafínico, cuyo punto de ebullición es 68°C.

Cuando el reactivo era trifenilsilano, se introdujeron 5 gramos de arcilla con 3 gramos de silano mezclando perfectamente los dos sólidos y se cerraba la botella - sin utilizar aire líquido, ya que no se producían gases, - puesto que los dos sólidos no reaccionan a temperatura ambiente. Por este motivo, solamente se hicieron tratamientos térmicos a 90°C y 150°C en una estufa, también durante siete días. Terminado este periodo, se abría la botella y eliminaba el exceso de reactivo por decantación cuando el material permanecía a una temperatura en la que el silano colocado en exceso, se encontraba en fase líquida. Después se lavaba con hexano para eliminar los residuos de silano sólido que quedasen en exceso, sobre la superficie externa de la arcilla y se secaba a 70°C como los otros complejos.

II.6.- OBTENCION DE LOS COMPLEJOS DE SORCION EN FASE LIQUIDA POR CAPILARIDAD.

Para estudiar las propiedades de sorción de los materiales obtenidos después de efectuar las reacciones montmorillonita-silano, se ha procedido a la preparación de otros complejos utilizando como sustratos estos materiales comple

jos y como sorbatos, reactivos que tienen distinta constante dieléctrica y momento dipolar, al efecto de poder hacer un estudio comparativo de los mismos.

El método seguido ha sido utilizado por Max Ewan (30) y Aragón (36). Se introducía el sorbente previamente pulverizado y pasado por un tamiz de 400 mallas de la serie ASTM en un tubo de vidrio lindeman de las características citadas en II.2.1. y este capilar se puso en un tubo de ensayo donde se encontraba el sorbato en estado líquido, de forma que el contenido de éste, no cubriera los dos extremos del capilar y sólo estuviera en contacto con el extremo inferior del capilar y se formara el complejo de sorción por capilaridad.

La temperatura del tratamiento fué la del ambiente y el tiempo de exposición de dos días.

Cuando el sorbato era sólido, este tratamiento se verificaba en una estufa a 90°C para que el reactivo estuviera en estado líquido. Al sacar el capilar del líquido se limpió con papel de filtro para evitar que residuos sólidos en el exterior de aquél pudiesen interferir las líneas de difracción del complejo.

Con objeto de evitar la evaporación o carbonatación de los reactivos se emplearon unos tubos con tapones esmeri

lados, provistos de ganchos para su cierre.

El estudio de estos complejos se hizo por difracción de rayos X de la forma detallada en II.2.1 y con un tiempo de exposición de tres horas a temperatura ambiente.

II.7.- ESTUDIO DE LAS MUESTRAS HOMOIÓNICAS.

Con objeto de realizar un estudio comparativo de las posibles variaciones experimentadas en los complejos - obtenidos, se ha realizado el análisis de las montmorillonitas de partida.

II.7.1.- Capacidad de cambio y contenido catiónico total.

Los valores encontrados en los análisis realizados con la montmorillonita de Almería sobre la obtención de la capacidad de cambio y el contenido total de catión - adsorbido en los procesos de obtención de las muestras homoiónicas de cobre y níquel, figuran en la tabla I.

TABLA I

Capacidad de cambio y contenido catiónico total de las muestras homoiónicas en meq por 100 gramos de muestra calcilnada a 900°C.

CATION	CCC	CONT. TOTAL.
Cu ⁺²	91	100
Ni ⁺²	93	102

Como ya se comentó en II.1.1, esta montmorillonita tiene una capacidad de cambio de 97 meq/100 grs.

Comparando los datos obtenidos, que se indican en la tabla anterior, se observan ligeras discrepancias respecto a los encontrados en la bibliografía. Para los dos catiónes, se aprecia una capacidad de cambio algo inferior al asignado en la bibliografía. Por otra parte, en los resultados encontrados para el contenido catiónico total, aparece un exceso de catión que según la idea de Samson et al (15) podría ser debido a la existencia de dos posiciones de cambio en la montmorillonita y también opinan que el método del acetato amónico, debe medir solamente las que corresponden a las sustituciones isomórficas. Con la disgregación de la muestra se determina el contenido total de cationes presentes en la arcilla. Este resultado se encuentra bastante próximo a las capacidades de cambio encontradas en las arcillas estudiadas por otros autores, como se citó anteriormente. Si se observan las capacidades de cambio analizadas, se puede observar un incremento de alrededor de un 7% de diferencia entre los datos encontrados experimentalmente en los dos métodos utilizados, que podrían atribuirse a la formación de posibles hidróxidos en la región interlaminar e incluso al distinto método empleado en el análisis de estas muestras.

II.7.2.- Difracción de rayos X.

En la tabla II se citan los resultados obtenidos

TABLA II

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con las montmorillonitas Wyoming y homoiónicas hidratadas, en equilibrio con la humedad atmosférica y parcialmente deshidratadas por calentamiento a 120°C y luego mantenidas en un desecador a vacío con P_2O_5 durante un día.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA DE TRATAMIENTO		
	Temperatura ambiente		120°C
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	12,0	2,5	10,0
Montmorillonita-H	12,5	3,0	10,5
Montmorillonita-Ni	12,5	3,0	10,8
Montmorillonita-Cu	14,0	4,5	11,5
			0,5
			1,0
			1,3
			2,0

por difracción de rayos X para las diferentes reflexiones, 001 en Å, de las montmorillonitas utilizadas como materiales de partida.

Se sabe que el espaciado que se obtiene $d(001)$ para cualquier muestra de montmorillonita es la suma de los siguientes espaciados; a) espesor efectivo de la capa de strato, que según la mayoría de los autores en el caso de la montmorillonita es de 9,5 Å; b) espesor que representa las capas de material sorbido en el espacio interlaminar, que en este caso serán moléculas de agua, ya que se trata de muestras homoiónicas secadas al aire. En dicha tabla, colocadas en columna, a la derecha del espaciado interlaminar total, se representa por $\Delta d(001)$ el espesor de la sustancia sorbida y que se obtiene restando del espaciado total los 9,5 Å.

En los valores que se registran en la tabla, se aprecia la existencia de una molécula de agua en las montmorillonitas Wyoming en estado natural, ácido y con Cu^{+2} , como catión de cambio, mientras que para la muestra con Ni^{+2} , parece que son dos, el número de moléculas sorbidas. Esto puede explicarse teniendo en cuenta la diferente coordinación: plano cuadrada para el Cu^{+2} y octaédrica para el ión Ni^{+2} .

En esta misma tabla, a la derecha de los datos anteriores aparecen citados los espaciados $d(001)$ obtenidos -

con las muestras homoiónicas después de someterlas al siguiente tratamiento: se calentaron en estufa durante un día, a 120°C y posteriormente se mantuvieron durante el mismo tiempo en un desecador con pentóxido de fósforo. Según se puede apreciar, los espaciado se aproximan a los del paquete de la arcilla sin agua sorbida, particularmente para las tres primeras muestras.

II.7.3.- Espectros infrarrojos.

En la fig. 6, se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las montmorillonitas de partida, en ellos aparecen con claridad las dos zonas que caracterizan la presencia del agua interlaminar. A continuación, en la tabla III se da una relación de las frecuencias que ponen de manifiesto este hecho.

TABLA III

Frecuencia de las vibraciones correspondientes a las moléculas de agua sorbidas en las muestras de partida y de los OH presentes en la red del silicato.

MUESTRA	$\nu_{OH}(\text{cm}^{-1})$	$\delta_{H_2O}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{OH}^{\text{red}}(\text{cm}^{-1})$
M-Wyoming	3400	1632	3620
M-H ⁺	3400	1632	3620
M-Ni ⁺²	3400	1625	3260
M-Cu ⁺²	3400	1625	3620

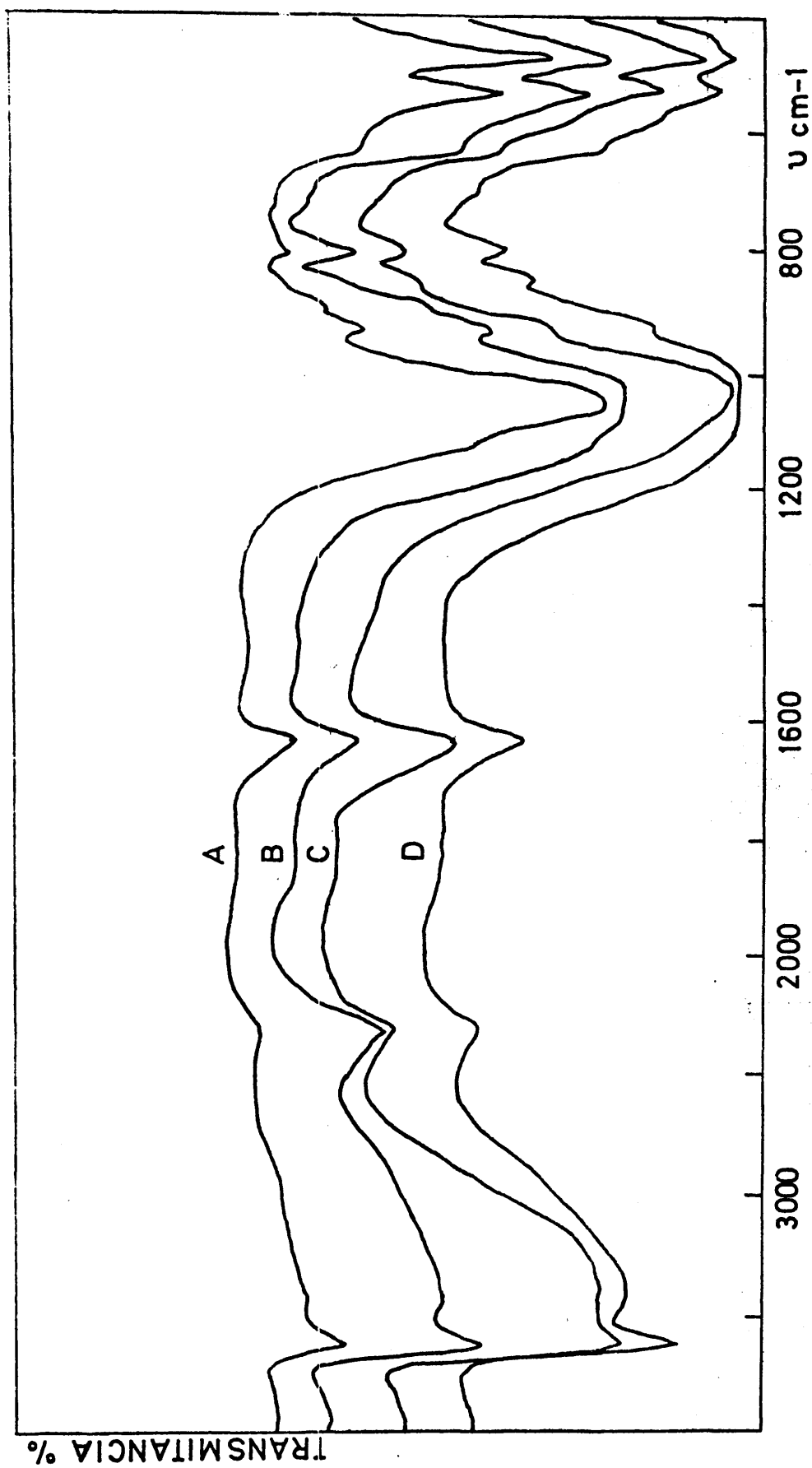


Fig. 6.- Espectros IR de las montmorillonitas homioónicas utilizadas como materiales de par
tida. A) Mont.-Wyoming; B) Mont.-H ; C) Mont.-Ni; D) Mont.-Cu.

En el espectro se puede apreciar que la banda registrada a 1632 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de deformación del agua sorbida en la región interlaminar de la arcilla, presentan una marcada disimetría alrededor de este máximo de absorción.

Las posiciones debidas a las vibraciones de tensión del agua interlaminar aparecen en una amplia zona alrededor de los 3400 cm^{-1} .

Las vibraciones de tensión de los OH de la red del silicato aparecen en las montmorillonitas analizadas a 3620 cm^{-1} , según se indica en la tabla III.

El resto de las vibraciones que se observan en este espectro son características de la red del silicato.

II.7.4.- Análisis térmico.

Con objeto de estudiar las variaciones energéticas y las pérdidas de masa experimentadas por estas montmorillonitas homojónicas, para después utilizarlo como referencia en un estudio comparativo con las propiedades que presentan los materiales complejos, se ha realizado su descomposición térmica. En las figuras 7 y 8, están representadas las curvas que corresponden con los termogramas de ATD y ATG.

Según los datos encontrados por Mackenzie(100), -

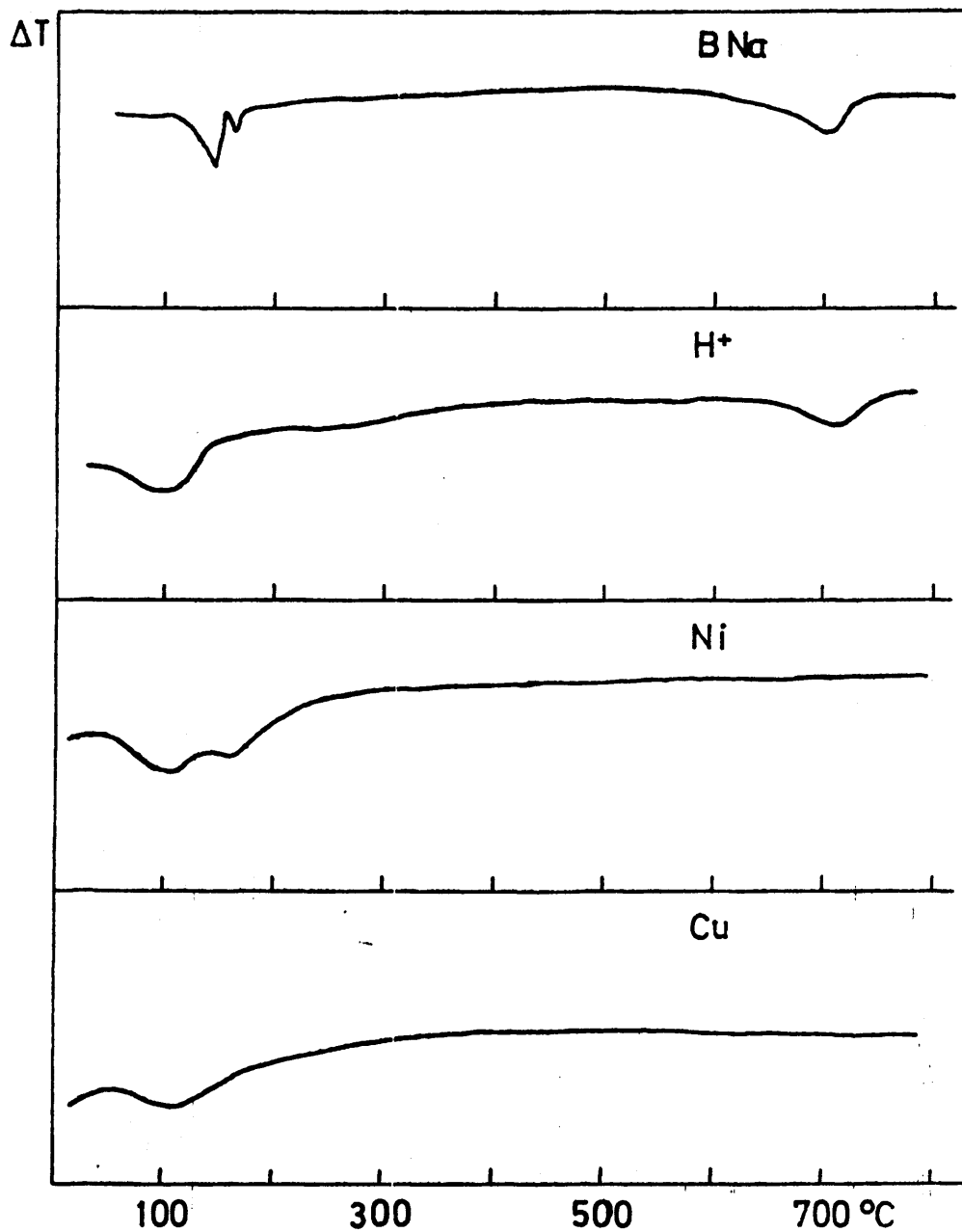


Fig. 7.- Diagramas de ATD obtenidos con las montmorillonitas homoiónicas utilizadas como materiales de partidas. BNa) Mont-Wyoming; H⁺) Mont-H; Ni) Mont-Ni; Cu) Mont-Cu.

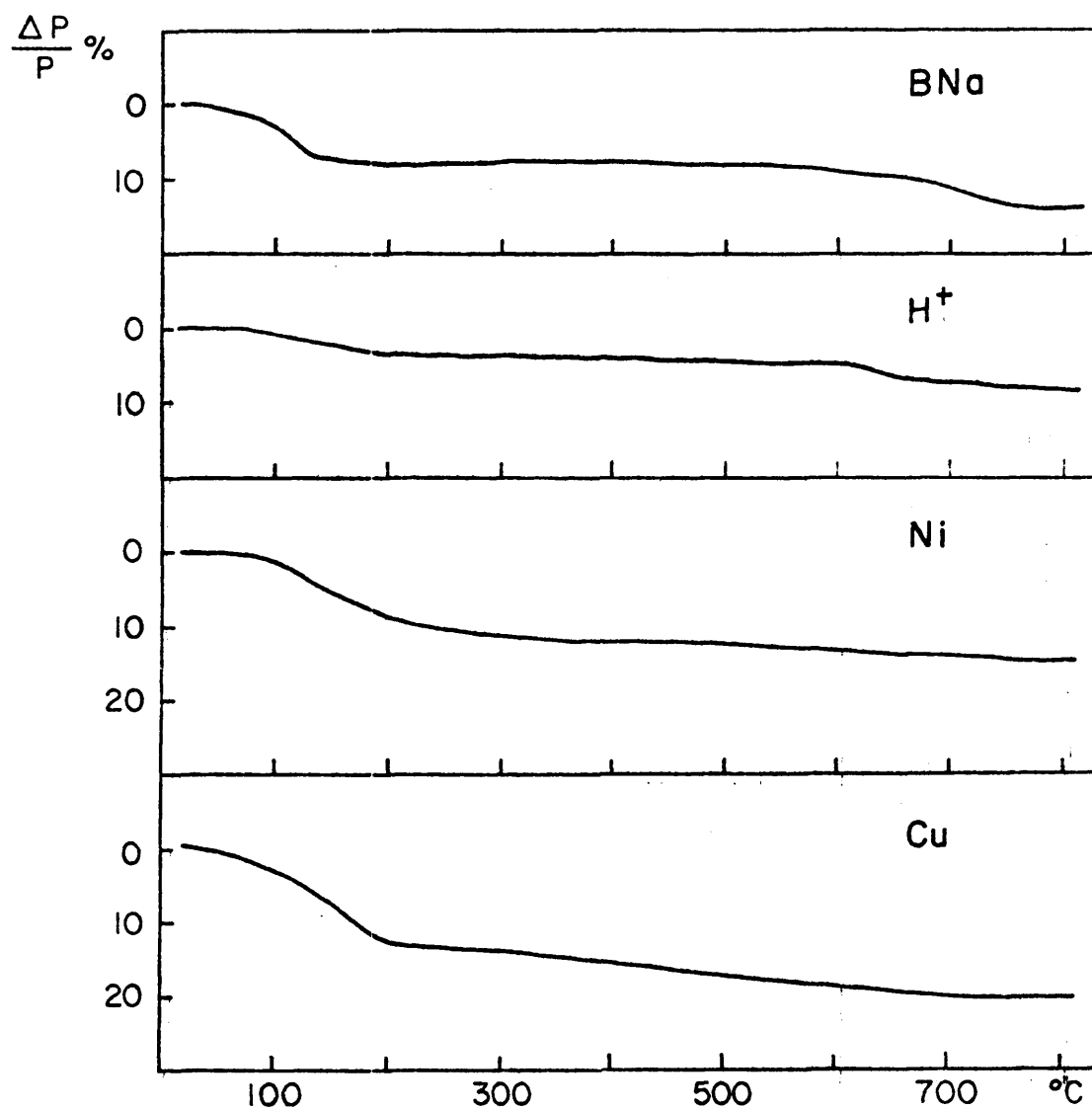


Fig. 8.- Diagramas de ATG obtenidos con las montmorillonitas homoiónicas; BNa) Mont. Wyoming; H⁺) Mont. ácida; Ni) Mont. Ni; Cu) Mont. Cu.

Grim (101) y Haysahi (102), las montmorillonitas presentan una serie de picos endotérmicos entre los 100°C y 300°C que atribuyen a la pérdida de agua interlaminar. El número de picos y la situación de los mismos, según los autores, están condicionadas a la clase de catión de cambio. En la zona comprendida entre 400°C y 700°C, éstos encontraban un doble picos endotérmico, cuya posición depende de la composición de la montmorillonita y lo atribuyen a la deshidroxilación de la red.

Al observar los diagramas de ATD y ATG de las figuras 7 y 8 obtenidas con las cuatro muestras homoiónicas, encontramos lo siguiente:

a) Montmorillonita Wyoming.

En el diagrama de ATD que se muestra en la curva BN_a de la fig. 7, obtenido con este material, podemos apreciar dos picos endotérmicos en la zona situada entre 70-140°C y a 150°C. Otro pico endotérmico aparece entre 670°C-740°C. Según se puede comprobar en el termograma de ATG, curva BN_a , fig. 8, los tres picos se corresponden con la pérdida de peso, los dos primeros de agua sorbida en el espacio interlaminar y el segundo es posiblemente agua más ligada al catión de cambio. Es probable que este último efecto, pueda estar relacionado con el agua ligada a los cationes Ca^{+2} , enlazados más fuertemente que los iones Na^+ , tal como lo atribuye Richard C. et al (103). El tercero está relacionado con otra

pérdida de peso, que puede ser debido a la eliminación de los hidroxilos de la red del silicato, circunstancia que - por otra parte, está de acuerdo con los datos encontrados por Makenzie, Grim y Haysahi, (100), (101), (102).

b) Montmorillonita ácida.

En la curva de ATD que corresponde a esta montmorillonita según se indica en la fig. 7, se observa un amplio efecto endotérmico entre 50°C-150°C y otro en la región comprendida entre 660°C-730°C. El primero es posible que sea - ocasionado por la pérdida de agua sorbida entre las láminas de la arcilla y el segundo de hidroxilos de la red. Según - se puede evidenciar en el ATG obtenido con este mismo material, representado en la fig. 8.

c) Montmorillonita Cobre.

Al observar las curvas de ATD y ATG registradas - con esta muestra, se pueden observar tres picos endotérmicos. Entre 50°C-200°C, aparecen dos picos endotérmicos, uno a 100°C y el otro alrededor de los 165°C. El tercer efecto endotérmico aparece aproximadamente a 800°C, seguido de un cambio de la línea base. Cuando estos datos anteriores se - comparan con los registrados en la curva de ATG, en los dos primeros picos se aprecia una pérdida de masa que puede ser ocasionada por el agua interlaminar de la arcilla. El primero sería agua sorbida entre las láminas del silicato y el

segundo de agua enlazada más fuertemente al catión Cu^{+2} de cambio, es decir, en la primera esfera de coordinación de éste y el tercer efecto se relacionaría con la eliminación de pequeña cantidad de agua que procede de la pérdida de los hidroxilos de constitución de la red.

d) *Montmorillonita Níquel.*

Según se aprecia en el diagrama de ATD obtenido con esta arcilla, aparece un efecto endotérmico situado entre los 50°C - 150°C . Si se observa la curva de ATG obtenida con esta arcilla se puede apreciar que este pico se corresponde con la pérdida de masa para esta temperatura que serían moléculas de agua sorbida en el espacio interlaminar.

II.7.5.- Propiedades de sorción de las muestras homoiónicas.

Para estudiar las posibles transformaciones ocurridas en las propiedades de sorción entre las láminas del silicato al obtener los materiales que resultan de la reacción arcilla-silano, se han obtenido los complejos de sorción en fase líquida utilizando sorbatos que tienen momentos dipolares y constantes dieléctricas distintas, según se indica en las tablas V, VI y VIII.

En este examen comparativo, entre las propiedades de sorción que presenta la arcilla de partida y los materiales sintetizados después de reaccionar con el silano, se ha

procedido en primer lugar a la obtención de los complejos de sorción de las montmorillonitas homoiónicas con: hidrocarburos, alcoholes, cetonas y aminas.

El sustrato utilizado se encontraba en estado hidratado ya que se había secado a temperatura ambiente. El complejo se obtenía por capilaridad a temperatura ambiente, en exceso de sorbato y el proceso se realizó en la forma - descrita en II.5, método que ya han utilizado otros autores como Brandley (28), Mac Ewan (29) y Aragón (34).

a) Sorción de hidrocarburos.

En la tabla IV se encuentran representados los datos obtenidos para las diferentes difracciones que resultan de la sorción de hidrocarburos cuando se utilizan como sustratos las montmorillonitas homoiónicas utilizadas como materiales de partida. Como se puede observar, con todos los sorbatos, a excepción del indeno, no se aprecia variación - considerable de espaciado interlaminar respecto al que presenta la arcilla utilizada como sustrato, y por ello, no deja lugar para la existencia de material orgánico en el recinto interlaminar, ya que el espesor que corresponde al paquete de montmorillonita es de $9,5 \text{ \AA}$. Esta consecuencia ya la - habían deducido Bradley (28) y Mac Ewan (29). Los espesores que se obtienen en este trabajo, están muy cerca de los del sustrato, a excepción del indeno, que con un espaciado de -

TABLA IV"

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de hidrocarburos, al utilizar como sorbentes las montmorillonitas homoiónicas.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H ⁺		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	11,8	2,3	11,8	2,3	12,1	2,6	13,1	3,6
Hexano	11,9	2,4	11,8	2,3	12,1	2,6	13,0	3,5
Ciclohexano	11,9	2,4	11,8	2,3	12,1	2,6	13,0	3,5
Benceno	12,1	2,6	12,2	2,7	12,2	2,7	12,9	3,4
Tolueno	11,8	2,3	11,9	2,4	12,1	2,6	12,9	3,4
O-xileno	11,7	2,2	11,8	2,3	12,2	2,7	12,5	3,0
N-xileno	11,7	2,2	11,8	2,3	12,2	2,7	12,5	3,0
P-xileno	11,7	2,2	11,8	2,3	12,2	2,7	12,5	3,0
Mesitileno	12,1	2,6	12,2	2,7	12,2	2,7	12,5	3,0
Indano	12,2	2,7	12,4	2,9	12,4	2,9	12,6	3,1
Indeno	15,1	5,6	15,1	5,6	15,5	6,0	15,5	6,0
Sin sorción	12,0	2,5	12,5	3,0	12,5	3,0	14,0	4,5

15,1 Å y 15,5 Å nos afirma que el hidrocarburo se ha introducido en el espacio interlaminar de la arcilla y de acuerdo con los radios Van der Waals (104) de estas moléculas, - dispone de espaciado suficiente para colocar los núcleos aromáticos en posición perpendicular a las láminas del silicato, según se muestra en la fig. 19,b, Se obtienen resultados que concuerdan con los obtenidos por Greene-Kelly (50) con moléculas de geometría similar. No se observa influencia con los distintos cationes de cambio, debido a que estos complejos han sido obtenidos con el sorbato en fase liquida y la eliminación del agua interlaminar no se ha verificado antes de efectuar la sorción. Mortland et al (67), - obtienen los complejos por interacción con los electrones π del núcleo aromático de las moléculas de sorbato y los orbitales d vacíos de los cationes cobre y plata (presentes en la montmorillonita como cationes de cambio), después de deshidratar la arcilla y con el hidrocarburo en fase gaseosa, resultado que no se ha encontrado en este trabajo.

Por otra parte, Barsad (47) atribuye la carencia - de aumento de espaciado al tratar la vermiculita y la montmorillonita con los hidrocarburos por la ausencia de momentos dipolares, (ya que los hidrocarburos poseen momento dipolar cero o casi despreciable), que se puede observar en la tabla y.

TABLA V

Constantes físicas de los hidrocarburos utilizados como sorbatos.

Hidrocarburo sorbido	C.Dieléctrica a 20°C	M.dipolar x 10 ⁻¹⁸ e.s.u.
Pentano	1,90	0,00
Hexano	1,91	0,00
Ciclohexano	2,02	0,55
Benceno	2,30	0,00
Tolueno	2,45	0,36
o-xileno	2,56	0,62
m-xileno	2,37	0,46
p-xileno	2,27	0,00
Mesitileno	2,27	---
Indeno	2,32	0,50
Indano	2,30	---

b) Sorción de alcoholes.

En la sorción de alcoholes cuyas moléculas tienen ya un momento dipolar finito, según se indica en la tabla VI, se observa claramente la formación de complejos interlaminares arcilla-alcohol, que para Bradley y Mac Ewan (28), (29) son complejos de solvatación análogos a los hidratados.

En los diagramas obtenidos al analizar estos complejos por difracción de rayos X se observan series racionales de las distintas reflexiones 001 y en la tabla VII aparecen los espaciados que resultan al tomar la media aritmética de estas series anteriores, con los que se han dibujado las gráficas de la fig. 9.

En estos datos se observan espesores muy similares con las cuatro montmorillonitas, pero no se aprecia diferencia cuando varía el catión de cambio de la arcilla. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Mac Ewan (29) y Brindley (105). El espaciado encontrado cuando el sorbato es metanol y etanol es de 16,9 Å y 17,6 Å, lo que supone un espesor de 7,4 Å y de 8,1 Å, suficiente para situar dos capas de complejos en posición paralela a las láminas del silicato. A este tipo de complejos en los que la molécula de sorbato se dispone en posición paralela a la lámina de la arcilla. Cano Ruiz y Mac Ewan (37) los llaman complejos alfa. Como el espesor del grupo metilo es de 4,0 Å,

TABLA VI

Constantes físicas de los alcoholes utilizados como sorbentes.

Alcohol sorbido	D.dieléctrica a 20°C.	M.dipolar x 10 ⁻¹⁸ e.s.u.
Metanol	32,25	1,66
Etanol	25,00	1,70
Propanol	20,81	1,65
Butanol	17,70	1,66
Pentanol	15,80	1,70
Hexanol	13,30	1,70
Heptanol	12,04	1,70
Octanol	9,50	1,70
Nonanol	7,00	1,70
Decanol	5,00	1,70
Undecanol	3,00	1,70

en ambos espesores se puede apreciar una pequeña reducción de espaciado. Esto podría estar ocasionado por un empaquetamiento geométrico con la lámina del silicato. Hoffmann y Bridley (105) calculan una contracción de espaciado de casi 0,4-0,6 Å para los complejos alfa que ellos clasifican como complejos de tipo α_1 , en los que la molécula de sorbato se coloca adoptando una posición paralela a la lámina del silicato con el plano del zig-zag de la cadena perpendicular a la superficie del silicato. Esto origina un empaquetamiento compacto entre los huecos octaédricos de la red y los hidrógenos de la molécula de sorbato, lo que justificaría la disminución de espaciado mencionado. En estos resultados obtenidos con las arcillas hidratadas, según muestra esta tabla VII, - se observa una reducción grande en el espesor del complejo a partir del propanol, que oscila entre 3,4 Å y 2,9 Å. Los espaciados que corresponden a los complejos arcilla-alcohol a partir del alcohol de tres átomos de carbono oscilan entre 13,4 Å y 14,2 Å. Este espesor, sólo deja espaciado para situar una monocapa de complejo del tipo α_1 , semejante a los comentados para dos capas.

Aunque el momento dipolar de todos estos alcoholes es bastante parecido, parece que es la disminución de la constante dieléctrica según afirma Brarshad (47), la responsable de estos resultados. Bisada y Jonhs, (106) en un estudio realizado en el complejo montmorillonita-etanol, consideran que entre el alcohol que tiene el grupo OH con un átomo donador

TABLA VII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de alcoholes, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas homioónicas.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H^+		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Metanol	16,9	7,4	16,9	7,4	17,1	7,6	17,1	7,6
Etanol	16,9	7,4	16,9	7,4	17,1	7,6	17,1	7,6
Propanol	13,5	4,0	13,4	3,9	14,0	4,5	14,2	4,7
Butanol	13,5	4,0	13,4	3,9	14,0	4,5	14,2	4,7
Pentanol	13,5	4,0	13,4	3,9	14,0	4,5	14,2	4,7
Hexanol	13,5	4,0	13,4	3,9	14,0	4,5	14,2	4,7
Heptanol	13,5	4,0	13,2	3,7	13,7	4,2	14,2	4,7
Octanol	13,5	4,0	13,2	3,7	13,7	4,2	14,0	4,5
Nonanol	13,5	4,0	13,2	3,7	13,7	4,2	14,0	4,5
Decanol	13,5	4,0	13,2	3,7	13,5	4,0	14,0	4,5
Undecanol	13,5	4,0	13,2	3,7	13,5	4,0	14,0	4,5
Sin sorción	12,0	2,5	12,5	3,0	12,5	3,0	14,0	4,5

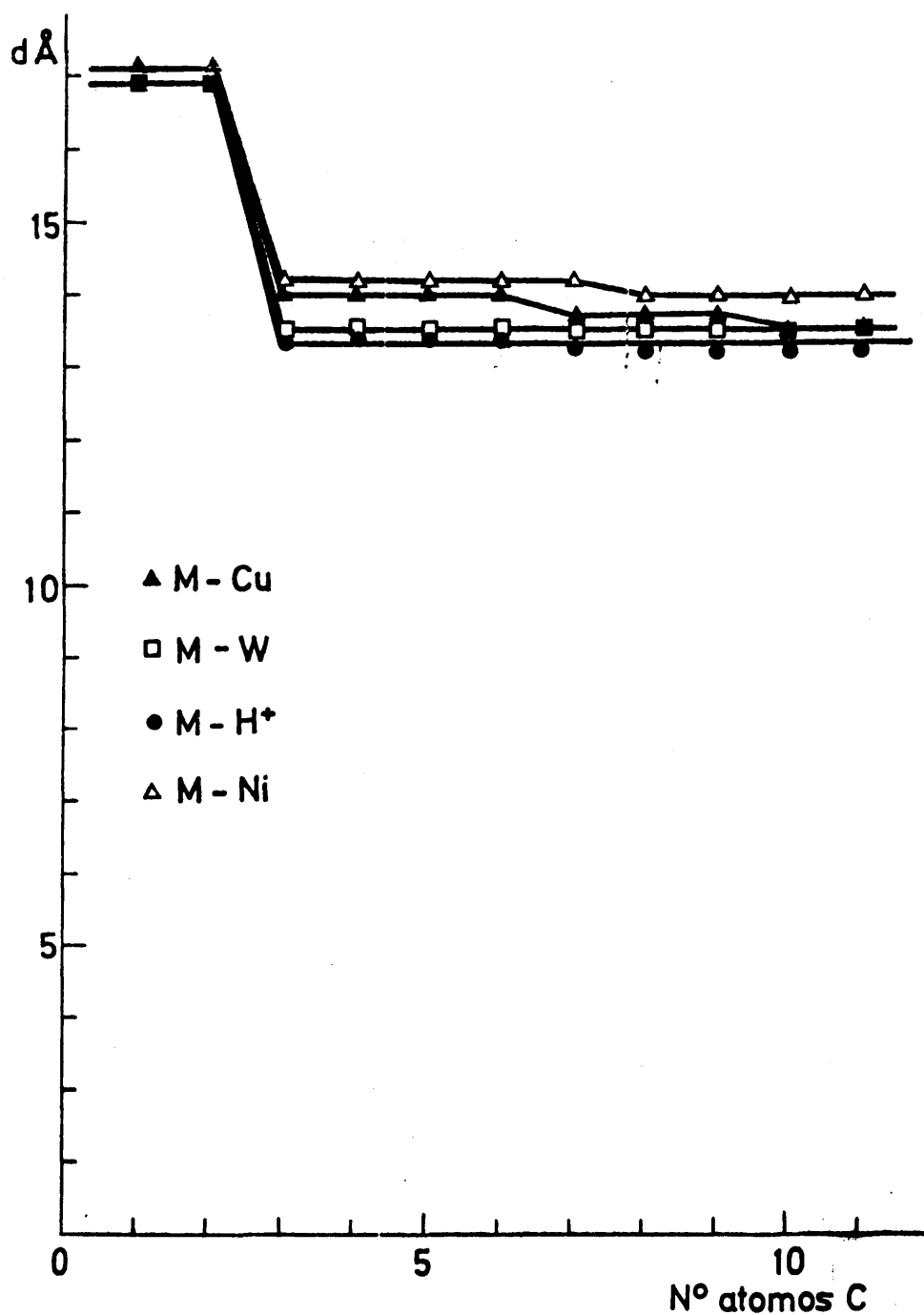


Fig. 9.- Representación gráfica de los espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de alcoholes en función del número de átomos de Carbono que tenga el alcohol sorbido: M-Cu) Mont-Cu; M-W) Mont-Wyoming; M-H⁺) Mont-H⁺; M-Ni) Mont-Ni.

de electrones y su H activo, se podrían formar enlaces OH..O_l con los oxígenos de la superficie basal del silicato.

Aunque según se ha comentado anteriormente, la opinión clásica de la sorción de alcoholes ha sido a través de puentes de hidrógeno a los oxígenos de la superficie del silicato, en trabajos más recientes donde se usaba el glicerol para medidas de superficies de arcillas, se atribuía también a este modo de interacción.

Mac Neal (107) mostró efectos significativos del catión de cambio en la retención del alcohol por minerales arcillosos. Bisada y colaboradores (106) indicaron el efecto del catión de cambio sobre las interacciones de arcilla-alcohol.

Doudy y Mortland (59), muestran por espectroscopía infrarroja que estos enlaces alcohol arcilla, resultan de la coordinación directa al catión de cambio a través de los átomos de oxígeno y que son interacciones del tipo ión dipolo. Estos mismos investigadores, al observar las reacciones entre el alcohol y el agua sobre la superficie de las arcillas, demostraron (59) (60) que compiten por posiciones ligando alrededor del catión. Así el etanol y etilenglicol, pueden deshidratar completamente el mineral arcilloso y también el agua puede desplazar el alcohol.

Los resultados de Mac Ewan (29), concuerdan con los encontrados en este trabajo. Según opinión de este autor, el oxígeno alcoholico, puede formar puentes de hidrógeno - con los grupos OH que constituyen la lámina de la arcilla. Para el etanol, los valores registrados en los complejos - formados con la montmorillonita, son de dos capas dispuestas en posición paralela a las láminas de la arcilla, y esto lo atribuye, al efecto de orientación que las láminas ejercen sobre las moléculas polares, ya que cada lámina tiende a acumular una capa de moléculas sobre sus dos superficies.

c) Sorción de cetonas.

Mac Ewan (29), al tratar la montmorillonita Ca seca al aire, con acetona encontró un complejo con espaciado $d(001)$ suficiente para colocar dos capas de acetona en posición paralela a la lámina del silicato.

Glaeser (48) manifiesta que la presencia de agua - favorece la sorción de acetona en la montmorillonita. Cuando aquélla se halla presente, ya sea en el sorbente o sorbato, forma complejos de dos capas y de una sola cuando se encuentra ausente.

En un estudio infrarrojo que hacen Parfitt y Mortland M. (61), observa la formación del complejo montmorillonita saturada con distintos cationes de cambio y la acetona y postula un enlace del material orgánico con el dipolo $C=O$

unido al metal de cambio, a través de una molécula de agua perteneciente al armazón de hidratación primario del catión de cambio.

Gutiérrez Ríos y colaboradores (31), obtienen complejos de una sola capa coordinados al catión de cambio, pero utilizan montmorillonita previamente evacuada.

En las arcilla homoiónicas que se han utilizado - en este trabajo, también se han obtenido los complejos de sorción empleando como sorbato distintas cetonas. Estas sustancias tienen momentos dipolares parecidos y constantes dieléctricas como se muestra en la tabla VIII. En ellos se aprecian espaciados bastante regulares y suficientes para la existencia de dos capas de moléculas orgánicas dispuestas en posición paralela a la lámina del silicato.

Brindley et al (105), designa complejos α_{II} cuando las moléculas de sorbato poseen una cadena alifática que contiene grupos debilmente polares y un dipolo como C=O que lo colocan en posición paralela a la superficie negativa del silicato, con el zig-zag de la cadena de carbonos también en esta posición paralela.

En las sorciones realizadas con las muestras homoiónicas que se utilizan en este trabajo, según se indica en la tabla IX, no se encuentran diferencias considerables con

TABLA VIII

Constantes físicas de las cetonas utilizadas como sorbatos.

Cetona sorbida	C. dieléctrica a 20°C	M.dipolar x 10 ⁻¹⁸ e.s.u.
Acetona	19,96	2,74
Metilpropilcetona	-----	2,74
3-Hexanona	-----	2,74
4-Heptanona	11,00	2,74
Butilmetilcetona	6,00	2,74
Dietilcetona	16,00	2,74
Metilpropilcetona	15,40	2,74
Dibutilcetona	8,00	2,74
Metilmetilcetona	-----	2,74

TABLA IX

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos en la sorción de cetonas, al utilizar como sorbentes las montmorillonitas homioiónicas.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Acetona	17,2	7,7	17,6	8,1	17,6	8,1	17,1	7,6
Butilpropilcetona	17,6	8,1	17,7	8,2	17,0	7,5	17,5	8,0
3-Hexanona	16,9	7,4	17,2	7,7	17,3	7,8	17,3	7,8
4-Heptanona	16,9	7,4	17,5	8,0	17,1	7,6	17,3	7,8
Butilmetilcetona	17,2	7,7	17,7	8,2	17,3	7,8	17,4	7,9
Dietilcetona	17,1	7,6	17,5	8,0	17,4	7,9	17,3	7,8
Metilpropilcetona	17,4	7,9	17,6	8,1	17,3	7,8	17,5	8,0
Dibutilcetona	16,9	7,4	17,2	7,7	17,0	7,5	17,1	7,6
Hexilmetilcetona	17,3	7,8	17,7	8,2	17,5	8,0	17,5	8,0
Sin sorción	12,0	2,5	12,5	3,0	12,5	3,0	14,0	4,5

los distintos cationes de cambio presentes en la región interlaminar de las arcillas utilizadas como sustratos lo que puede ser debido al método seguido en su formación.

d) Sorción de aminas.

También se ha realizado la sorción de aminas por capilaridad, utilizando como sorbentes las montmorillonitas homoiónicas hidratadas, secadas a temperatura ambiente. Cuando los sorbatos son líquidos, la sorción se realizó a temperatura ambiente y si éstos son sólidos a 90°C, empleando un tiempo de exposición de dos días también, para obtener complejos bien ordenados y que los tiempos fueran comparables.

En la interpretación de estos complejos arcilla-aminas, los autores mantienen distintos puntos de vista:

La hipótesis de Brindley (108) supone que el grupo NH_2 de la amina se encuentra íntimamente unido a la superficie del silicato mediante puentes de hidrógeno, colocando la cadena parafínica erguida, formando un ángulo de inclinación con la superficie de la arcilla de 65° que permanece fijo cualquiera que sea la longitud de la cadena carbonada.

Por otra parte, Aragón y Mac Ewan (37) consideran que existe una dependencia entre la situación relativa de las cargas del retículo y los grupos polares de las moléculas.

culas orgánicas, y supone que éstas se sitúan verticalmente respecto al plano 001 del silicato. Para explicar las diferencias encontradas entre los espaciados $d(001)$ calculados con los datos teóricos y las encontradas con las experiencias realizadas, piensan que algunos átomos de carbono terminales de las moléculas, yacen por flexión de la cadena carbonada sobre la superficie de la arcilla.

Según la idea de Weiss et al (109) éstas se adsorben en forma de iones alquilamonio, formados por reacción de cambio en el que los iones inorgánicos son reemplazados por los iones alquilamonio. Este fenómeno le aprovechan para estudiar la distribución de carga de minerales tipo mica (110), considerando la orientación de las cadenas alquílicas que se deduce de las periodicidades para el plano 001. Estos autores atribuyen un papel muy importante a los enlaces de hidrógeno y consideran que el enlace C-N de las cadenas, se sitúa en posición perpendicular a la superficie del silicato y los tres átomos de hidrógeno que forman el grupo NH_3^+ toman posición tetraédrica.

En un estudio infrarrojo que hace Serratos y colaboradores (111) consideran que cuando las moléculas se adsorben en forma catiónica el enlace NC adopta una posición casi paralela al plano de la arcilla, y si las moléculas que forman el complejo lo hacen en forma neutra, este enlace puede ser normal al plano basal de la arcilla y colocarse en

doble capa.

Los resultados encontrados por Jordan (112) muestran evidencia que los espaciados obtenidos corresponden - siempre a la presencia de un número entero de capas de moléculas dispuestas en posición paralela a las láminas de la montmorillonita, ya que los espesores se alteran a escalones en un intervalo de carbonos de la cadena parafínica que siempre dan incrementos de espaciados correspondientes al espesor de un grupo metilo, por lo que admite que las cadenas de aminos se colocan en posición paralela a la lámina del sustrato.

Cano Ruiz y Mac Ewan (33) han mostrado que las cadenas rectas de las aminos alifáticas en complejos los designan como "complejos beta". También Aragón, Cano Ruiz y Mac Ewan (36) encontraron resultados similares en la montmorillonita y obtienen un espaciado interlaminar que aumenta alrededor de 1,3 Å por átomo de carbono que se suma a la longitud de la cadena si hay una doble capa, ya que admiten la hipótesis de Brindley (108) por la que los grupos activos de las moléculas sorbidas penetran en los huecos octaédricos de la superficie de la arcilla.

En nuestro trabajo, se han encontrado resultados - que concuerdan con los de Aragón y Mc Ewan (34) con los datos registrados en la tabla X, se han construido las rectas que aparecen en la fig. 10, colocando en ordenadas los espa

ciados bales en \AA y en abscisas el número de átomos de carbono de la amina sorbida. Es de observar una mayor expansión en estos complejos que en los obtenidos con los sorbatos anteriores, debido a que entran en juego fuerzas de sorción de tipo químico, donde la energía liberada es mayor.

Según Aragón cuando el sorbato es una amina, todos los puntos de la lámina de montmorillonita son saturados, ya que se dispone de suficiente energía de sorción para separar las láminas todo el espacio necesario.

La pendiente de las rectas que se indican en la fig. 10 es de $2,6 \text{ \AA}$ por átomo de carbono, que se corresponde aproximadamente con la longitud proyectada entre dos enlaces simples de carbonos adyacentes, correspondientes a la diferencia de espaciados entre las dos aminas consecutivas de átomos de carbonos. Con estos datos se podría pensar que las moléculas están colocadas en posición perpendicular a las láminas de la arcilla.

Comparando estos datos con los obtenidos teóricamente a partir de modelos moleculares formados con los parámetros Van der Waals (64), que caracterizan estas moléculas, (Véase tabla XI) se observan resultados superiores a los obtenidos experimentalmente, por lo que se podría considerar que la molécula coloca algún átomo de carbono sobre la super

TABLA X

Relación de espaciados d(001) en λ , obtenidos en la sorción de aminos, al utilizar como - sorbentes las montmorillonitas homioónicas.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)
	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)	d(001)
Hexilamina	27,0	17,5	23,0	13,5	26,6	17,1	28,2	18,7
Octilamina	33,9	24,4	28,2	18,7	31,8	22,3	32,5	23,0
Nonilamina	34,4	24,9	30,5	21,0	34,2	24,7	33,8	24,3
Decilamina	37,0	27,5	33,4	23,4	37,0	27,0	37,5	28,0
Undecilamina	39,5	30,0	35,0	25,5	39,4	29,9	39,5	30,0
Dodecilamina	41,9	32,4	37,6	28,1	41,9	32,4	42,3	32,8
Tetradecilamina	46,2	36,7	43,3	33,8	46,1	36,6	47,4	37,9
Pentadodilamina	48,1	38,6	45,7	36,2	48,8	39,3	49,7	40,2
Hexadecilamina	51,3	41,8	47,0	37,5	50,6	41,1	52,8	43,3
Heptadecilamina	53,8	44,3	49,8	40,3	52,3	42,8	54,8	45,3
Octadecilamina	55,9	45,4	52,0	42,5	54,9	45,9	56,3	46,8
Sin sorción	12,0	2,5	12,5	3,0	12,5	3,0	14,0	4,5

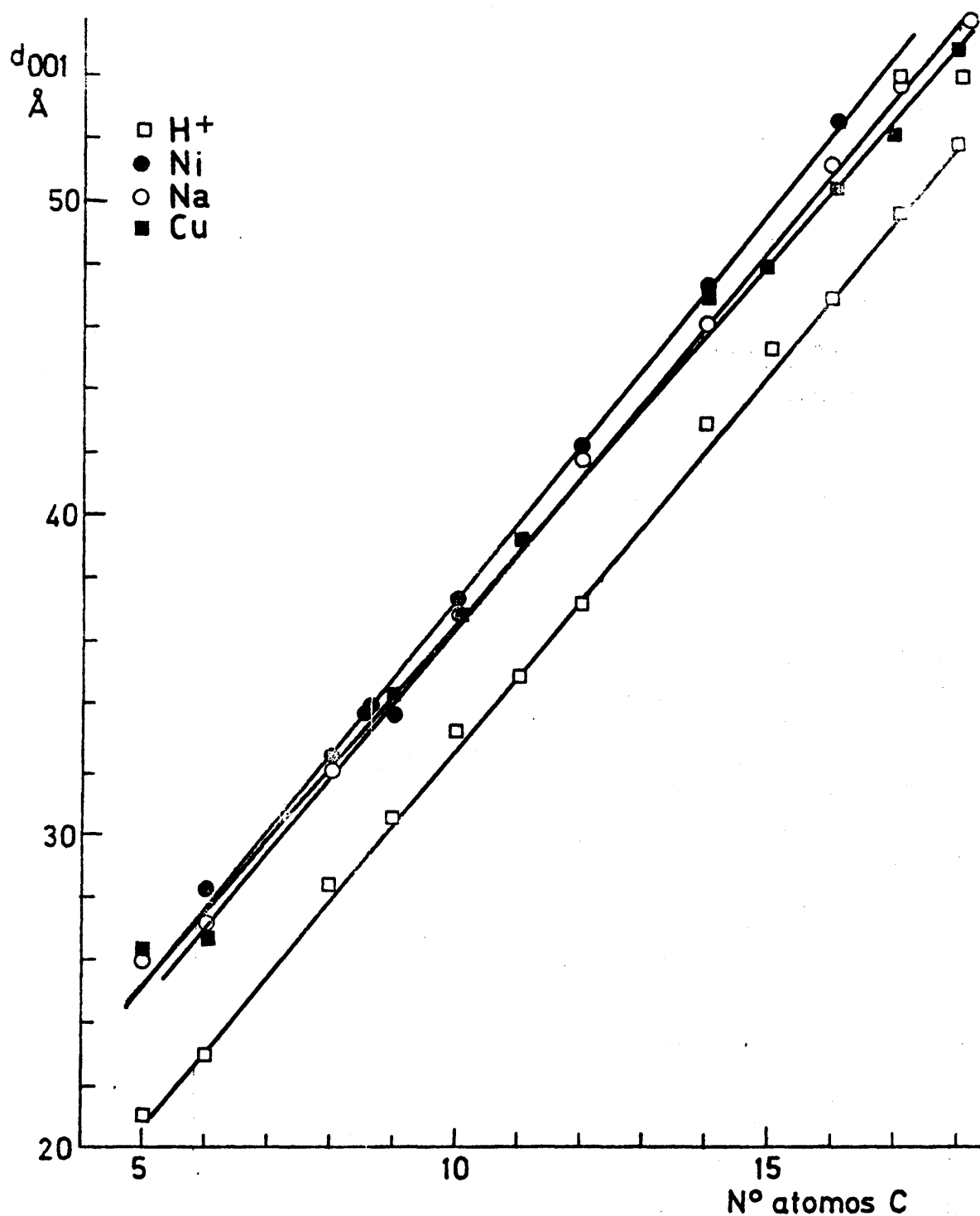


Fig. 10.- Representación gráfica de los espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de aminas en función del número de átomos de carbono que tenga la amina sorbida: Cu) Mont-Cu; W) Mont-Wyoming; H^+) Mont-ácida; Ni) Mont-Ni.

TABLA XI

Parámetros utilizados en la construcción de los modelos moleculares de las moléculas empleadas como sorbentes.

ENLACE	DISTANCIA DE ENLACE
C-C	1,54 A
C-H	1,08 A
C-N	1,51 A
C-O	1,43 A
O-H....O	2,60 A
Angulo enlace C-C-C	109° 28'
R. del hidrógeno (r_H)	1,20 A
Espaciado que ocupa grupo OH	1,40 A
Espaciado que ocupa el grupo CH ₃	2,08 A
Espaciado proyección del enlace C-C	1,26 A

ficie de la arcilla, que serían los más cercanos al grupo activo, tal como sugiere Brindley (108).

En estas sorciones no hemos encontrado diferencias considerables con los cationes de cambio de la arcilla, que otros autores mencionan, circunstancia que bien podría estar relacionada con el método de obtención de estos complejos. Por ello, parece lógico pensar que la formación de estos complejos depende de la forma como se adsorba el sorbato en cuestión, ya sea en fase líquida o gaseosa.

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

III.1.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-TRIMETILCLOROSILANO.

Para poner de manifiesto las características que presenta el material situado en la región interlaminar de las montmorillonitas, después de tratada con este silano, se han realizado los siguientes estudios:

III.1.1.- Difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos en el análisis por difracción de rayos X de las diferentes difracciones, que se observan al medir el espaciado $d(001)$ de los complejos sintetizados al reaccionar el trimetilclorosilano y la montmorillonita en cuatro formas distintas: Wyoming, (que es principalmente sódica) ácida y homoiónica, saturadas con los cationes Cu^{+2} y Ni^{+2} , aparecen representados en la tabla XII.

Los espaciados interlaminares obtenidos con los complejos sintetizados en este tratamiento, se ha colocado en columna debajo de la temperatura a la que se hizo la síntesis del complejo. A la derecha de los mismos, están situadas las diferencias entre los espaciados que presentan estos materiales y el espesor del paquete de la montmorillonita - cuando se encuentra en estado anhidro, que según la mayoría de los autores corresponde a $9,5 \text{ \AA}$. Esta diferencia de espaciado se atribuye al material sorbido en el espacio interlaminar de la arcilla.

TABLA XII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los complejos que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homoiónicas con $(CH_3)_3SiCl$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA					
	ta ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	13,6	4,1	16,0	6,5	17,5	8,0
Montmorillonita-H	9,5	---	9,5	---	9,5	---
Montmorillonita-Ni	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
Montmorillonita-Cu	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5

Los resultados encontrados en los complejos sintetizados cuando se utilizan las montmorillonitas Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} , manifiestan un considerable aumento de espaciado, lo que podría estar ocasionado por la presencia de material organosilficio entre las láminas de la arcilla. Este fenómeno no se observa cuando la montmorillonita usada es ácida, ya que el material sintetizado con esta arcilla presenta un espaciado interlaminar $d(001)$ de 9,5 Å, que coincide con el espesor del paquete de arcilla anhidra.

Los materiales obtenidos al utilizar la montmorillonita Wyoming, presentan variaciones de espaciados que oscilan entre 4,0 Å y 8,0 Å y también se observa que los mayores espaciados aparecen cuando la síntesis se realiza a temperaturas más altas.

En los materiales obtenidos con montmorillonita Ni^{+2} se aprecia una variación de espaciado que oscila entre 4,0 Å y 6,5 Å. El primero, corresponde al material formado a temperatura ambiente y el segundo, a los que se obtienen a 90°C y 150°C. Los complejos formados cuando se utiliza montmorillonita Cu^{+2} , presentan espaciados más uniformes aunque la temperatura de síntesis sea distinta. Sólo se ha observado un ligero aumento de espesor en el material que se obtiene a 90°C, ya que presenta un espesor de 7,1 Å, mientras que en los sintetizados a 150°C y temperatura ambiente, el espesor que se observa es de 6,5 Å.

Los materiales obtenidos al utilizar las montmorillonitas previamente calentadas a 120°C , mantenidas en un desecador con pentóxido de fósforo a vacío durante un día y luego sometidas al mismo tratamiento que se comentó en las arcillas hidratadas, presentan un espaciado interlaminar $d(001)$ de $9,5 \text{ \AA}$, cuando las montmorillonitas utilizadas son Wyoming y ácida y de $10,0 \text{ \AA}$, si eran de Ni^{+2} y Cu^{+2} , cualquiera que fuese la temperatura utilizada en la síntesis, como se puede observar en la tabla XIII.

Estos resultados llevan a pensar que en el espacio interlaminar de la arcilla se ha producido una reacción de hidrólisis que podría ser la comentada en I.5.2, ya que cuando el silicato se encuentra más hidratado se produce un aumento considerable de espaciado que indica la existencia de materia orgánica entre las láminas de la arcilla, situación que no se presenta cuando el silicato se había calentado a 120°C para deshidratarlo parcialmente, ya que continúa apareciendo el mismo espaciado después de ser tratada con el silano. Este hecho, hace pensar que aunque el método de síntesis es el mismo, el agua que se haya podido condensar en la parte superior de la botella de reacción al introducirla en aire líquido durante la operación de cierre, no ha tenido acceso a la montmorillonita, puesto que antes habrá reaccionado con el reactivo en exceso, colocado sobre la arcilla y al no poderse introducir este agua en la región interlaminar de aquella, tampoco ha sido viable la reacción de hidrólisis entre sus láminas.

TABLA XIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homioónicas después de secadas a 120°C y mantenidas con P_2O_5 y luego tratadas con $(CH_3)_3SiCl$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA					
	t^a ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	9,5	---	9,5	---	9,5	---
Montmorillonita-H	9,5	---	9,5	---	9,5	---
Montmorillonita-Ni	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5
Montmorillonita-Cu	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5

Si se combina los datos que nos dan los espacios interlaminares de los complejos y el tamaño de las posibles moléculas que se han formado en el recinto interlaminar de la arcilla, se puede llegar a establecer el número de capas y la posición de éstas, de acuerdo con el espacio que disponen.

Teniendo en cuenta las razones expuestas en I.5.2, el dímero formado en la hidrólisis, se colocará entre las láminas adoptando la posición más estable. Parece lógico pensar, que dadas las características que presenta la geometría del disiloxano, la disposición que tomará en la región interlaminar será la que se representa en la fig. 12, cuyas figuras se han dibujado con la ayuda de los valores encontrados en la tabla de distancias interatómicas (94), donde aparecen los parámetro Van der Waals de estas moléculas. También se han utilizado las características geométricas observadas con los modelos moleculares de la serie "Catalin LTD" al tomar como escala $1 \text{ \AA} = 1 \text{ cm}$. Para realizar una comparación entre los resultados teóricos y experimentales se han colocado los espesores encontrados en el cálculo teórico (que resultan al proyectar las moléculas sorbidas en el plano perpendicular a la superficie de la arcilla) y aquellos que de acuerdo con los obtenidos en las experiencias realizadas, se encuentran más cerca de los resultados experimentales. Se observa que en el espacio teórico ocupado al proyectar la molécula en el plano perpendicular a la lámina del silicato es de $6,5 \text{ \AA}$ cuando aquélla



Fig. 11.- Modelos moleculares: a) Trimetilclorosilano; b) Trimetilsilanol; c) Hexametildisiloxano.

CONFIGURACIONES MOLECULARES

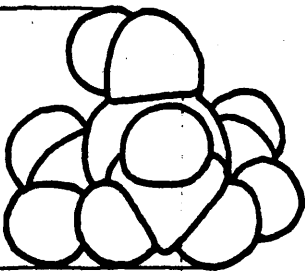
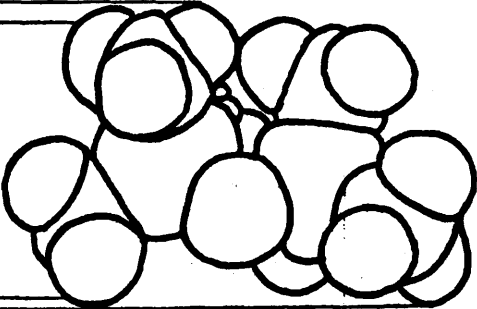
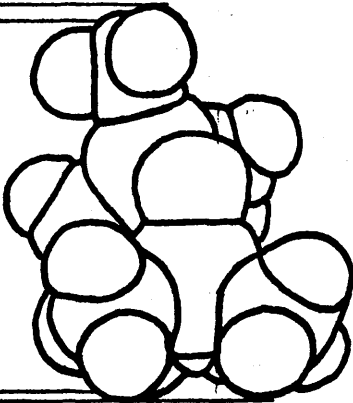
SUSTANCIA INTERLAMINAR	dobs Å	dcal Å	PROYECCION	
			NORMAL AL PLANO BASAL	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$		5,3	a)	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$	6,5	6,5 6,2	b)	
	8,0 7,1	8,2 7,5	c)	

Fig. 12.- Configuraciones moleculares de las posibles disposiciones que adopta el material formado en la región interlaminar.

se sitúa colocando los enlaces Si-O-Si paralelos a la lámina del silicato, que se reduce hasta el valor de $6,2 \text{ \AA}$ si los H de los grupos metilos en contacto con la superficie basal de la lámina se introducen parcialmente en los huecos octaédricos de la red, según se representa en la fig. 12 a. Esta es la disposición que de acuerdo con los datos de espaciado $d(001)$ adoptarían las moléculas presentes entre las láminas de las montmorillonitas Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} . Cuando el material se ha sintetizado empleando montmorillonita Wyoming tratada a 150°C , se observa un espaciado de $8,0 \text{ \AA}$, según se indica en la tabla XII, lo que hace pensar que a esa temperatura la disposición que toma el material organosilícico en la región interlaminar es distinta. En la fig. 12 b, se representa una disposición perpendicular a la considerada anteriormente ya que los enlaces Si-O-Si adoptan posición perpendicular a las láminas de arcilla. Se ha calculado que esta disposición de la molécula necesita $8,2 \text{ \AA}$, pero cuando los hidrógenos de los grupos metilos se introducen en los huecos octaédricos de la red, el espaciado se puede colapsar hasta $7,5 \text{ \AA}$. Por ello, a la temperatura que estamos considerando cuando se utiliza la montmorillonita Wyoming, se podría pensar que la disposición tomada por el dímero siloxano es la que nos muestra la fig. 12 b, con algunos hidrógenos metílicos colocados en contacto con la lámina del silicato e introducidos parcialmente en los huecos octaédricos de la red, por lo que disminuye el espaciado a $8,0 \text{ \AA}$. El espesor de $7,1 \text{ \AA}$, puede resultar del espesor me-

dio entre las dos estructuras, ya que en los difractogramas orientados que se obtuvieron con estas muestras no se observa espaciado uniforme, sino los de $6,5 \text{ \AA}$ y $8,0 \text{ \AA}$, lo que induce a pensar en la existencia de las dos estructuras relacionadas anteriormente. Cuando el material se obtiene al tratar con este silano las montmorillonitas Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} a temperatura ambiente, aparece un espaciado de $4,1 \text{ \AA}$, atribuible al material interlaminar del complejo, lo que también hace pensar en un fenómeno similar al comentado anteriormente, dentro de un mismo cristal, entre el espaciado debido a porciones de áreas donde se hubiese realizado la introducción del siloxano y otras porciones en las que el fenómeno no se hubiese verificado, por lo que el espaciado encontrado sería la media aritmética de las diferentes reflexiones correspondientes a estas dos estructuras. Para confirmar la hipótesis se hicieron difractogramas orientados en los que se registraron espesores atribuibles a las dos situaciones mencionadas.

Se intentó introducir hexametildisiloxano entre las láminas de la montmorillonita para lo que se siguió el mismo tratamiento que se hizo al emplear como reactivo el trimetil clorosilano, sometiéndolo a temperatura ambiente, 90°C y 150°C . Con los datos obtenidos al analizar los materiales resultantes de estos tratamientos, mediante difracción de rayos X se ha construido la tabla XIV, en la que se observan espaciados similares a los obtenidos con las muestras homogéneas utilizadas como materiales de partida. Esto nos hace

TABLA XIV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homioónicas con $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	MONTMORILLONITA UTILIZADA					
	ta ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	12,0	2,5	12,0	2,5	11,5	2,0
Montmorillonita-H	12,5	3,0	12,0	2,5	12,0	2,5
Montmorillonita-Ni	14,0	4,5	12,0	2,5	12,0	2,5
Montmorillonita-Cu	12,5	3,0	12,5	3,0	12,5	3,0

pensar que el dímero siloxano no entra en la región interlaminar de la arcilla, consecuencia que sería confirmada en el estudio de los espectros infrarrojos obtenidos con estos materiales, según se comentará más tarde.

Por los datos mencionados, se piensa que dada la voluminosidad de esta molécula, no tiene suficiente polaridad para separar las láminas del silicato todo el espaciado que necesita e introducirse entre ellas. Parece que con el método utilizado en este tratamiento, solamente es capaz de hacerlo a través de un compuesto más polar como el trimetilclorosilano, seguido de una posterior reacción de hidrólisis entre las láminas de la arcilla, según se ha comentado antes.

También se intentó introducir trimetilsilanol, pero este se polimeriza rápidamente después de formado, ya que para que permanezca en disolución, sería necesario disolverlo previamente en medio alcohólico, en el que según Fripiat et al (73) únicamente es estable, por lo que ya se tendría que cambiar el método de tratamiento empleado.

III.1.2.- Espectros infrarrojos.

Con objeto de analizar los enlaces químicos que caracterizan el material presente en la región interlaminar de estas montmorillonitas, se ha procedido a realizar un estudio infrarrojo de cada una de las muestras obtenidas en el tratamiento de la arcilla con trimetilclorosilano.

TABLA XV

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción infrarroja de los complejos montmorillonita-trimetilclorosilano, en cm^{-1} .

Sust. estudiada	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$	$\nu(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Si-OH})$	$\nu(\text{OH})_{\text{red}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$		846	1254	1420		2960			
Mont-Wyoming	800	855-875	1260	1401	1620	2960	3400		3620
Mont- H^+	800		1264			2960			3620
Mont- Ni^{+2}	800	847	1263	1400	1614	2960	3400	3500	3616
Mont- Cu^{+2}	800	850	1262	1400	1620	2960	3372		3610

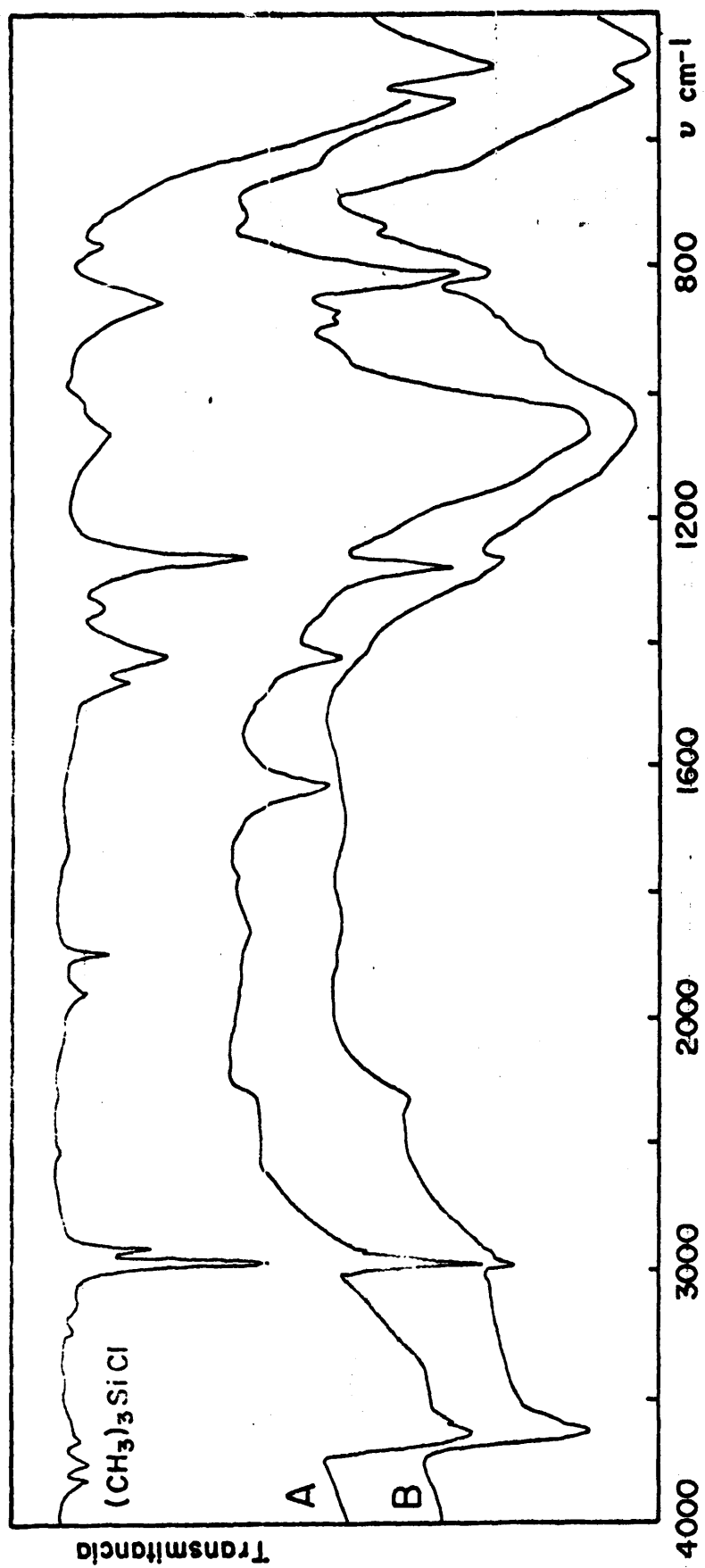


Fig. 13.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con trimetil-clorosilano: A) Mont. Wyoming; B) Mont. ácida.

Para comparar las posibles diferencias y analogías en las frecuencias de los complejos obtenidos con los materiales sintetizados a 150°C, las vibraciones características se han indicado en la tabla XV.

a) Montmorillonita Wyoming.

En el espectro infrarrojo obtenidos con el material sintetizado al tratar esta montmorillonita con trimetilclorosilano, según se muestra en la curva A de la fig. 13, aparecen las absorciones características del silicato y bandas adicionales que corresponden al material interlamina-

Los datos anotados en la tabla, registran a 3620 cm^{-1} una vibración que corresponde a la tensión de los OH de la red del silicato. A 3400 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} se observan las vibraciones atribuidas a la tensión y deformación del agua sorbida en el espacio interlamina. La frecuencia que aparece a 1620 cm^{-1} se encuentra desplazada 10 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas con respecto a las mencionadas en la montmorillonita utilizada como reactivo inicial. Al comparar el espectro del trimetilclorosilano y el del complejo obtenido, se puede ver que las vibraciones señaladas a 1254 y 825 cm^{-1} en el espectro obtenido con este reactivo, aparecen en el complejo a 1260 cm^{-1} y 800 cm^{-1} . Las nuevas posiciones corresponden a compuestos del tipo siloxano. Así,

la vibración que aparece a 800 cm^{-1} es característica del enlace Si-O, según lo atribuye Voronoy M.G. (114) y la registrada a 1260 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de deformación simétrica de los grupos metilos. Las otras bandas que se observan a 2960 y 2906 cm^{-1} representan vibraciones de tensión asimétrica y simétrica y la que aparece a 1400 cm^{-1} , a la deformación asimétrica de estos mismos grupos metilos.

Con estos resultados se puede entender que en el espacio interlaminar de la montmorillonita se ha formado hexametildisiloxano según nos muestra la analogía encontrada con las vibraciones mencionadas por Richards y Thompson (115) en el espectro que obtuvieron con esta sustancia en fase líquida, lo que viene a complementar los resultados encontrados en el análisis de difracción de rayos X.

b) Montmorillonita ácida.

En la curva B de la fig. 13, se representa el espectro registrado con el material obtenido al tratar esta montmorillonita con trimetilclorosilano, donde se observan vibraciones análogas a las comentadas anteriormente para el complejo sintetizado al tratar esta montmorillonita con trimetilclorosilano, aparecen vibraciones 800 , 1264 , 2960 y 3620 cm^{-1} , que son características del material orgánico y de la arcilla.

El espectro presenta algunas vibraciones análogas

a las comentadas anteriormente para el complejo formado con la montmorillonita Wyoming aunque se aprecia claramente la desaparición de las frecuencias de tensión y deformación - del agua sorbida en el espacio interlaminar y se mantiene la frecuencia a 3620 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de tensión de los OH de constitución de la red, según se mencionó al comentar el espectro de esta arcilla ácida, en el apartado III.1.3. Las bandas registradas a 1264 cm^{-1} y 2960 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de flexión simétricas y tensión asimétrica de los grupos metilos. La vibración que aparece a 800 cm^{-1} se atribuye a los enlaces Si-O que aparece en compuestos de tipo siloxano y en el espectro del cuarzo (116). Esto también podría dar cuenta - de la destrucción parcial de la red, ocasionada por el tratamiento de la arcilla con la solución de ácido clorhídrico - 0,1N, fenómeno que se preveía aunque en menor cuantía en el espectro registrado con la arcilla de partida, fig. 6, curva B. El espaciado $d(001)$ registrado por difracción de rayos X es de $9,5\text{ Å}$, lo que puede indicar que el material formado entre las láminas de la arcilla es de distinta naturaleza, - ya que no deja espesor para la existencia del dímero mencionado (hexametildisiloxano) en las otras arcillas.

Por ello, se piensa que haya ocurrido una reacción entre el silano y la superficie de la arcilla a la vez que se ha producido la destrucción parcial de las capas tetraédricas pertenecientes a la red del silicato, ocasionada

por el ataque ácido a la lámina.

La reacción se puede verificar entre el trimetilclorosilano y los OH de la capa octaédrica de la arcilla, situando el material orgánico en los huecos que haya dejado la capa tetraédrica destruida, ya que los metilclorosilanos son extremadamente eficaces para deshidroxilar superficies. Su reacción ha sido estudiada por científicos rusos (89) (90) (91) en una reacción con la sílice exenta de agua adsorbida que se eliminó por evacuación y se realizó alrededor de los 150°C y con trimetilclorosilano bajo condiciones de reflujo.

La reacción que tendría lugar, puede estar representada por la siguiente ecuación:



Esta reacción se verá catalizada por la formación de ácido clorhídrico, ya que favorece una mayor destrucción de la red, lo que ocasionaría la formación de mayor número de huecos disponibles para colocar el material organosilícico formando enlaces covalentes del tipo siloxano.

El espesor de la capa tetraédrica es de 2,1 Å, según se indica en la fig. 14 a, en la que se representa la estructura de la montmorillonita de acuerdo con la idea de

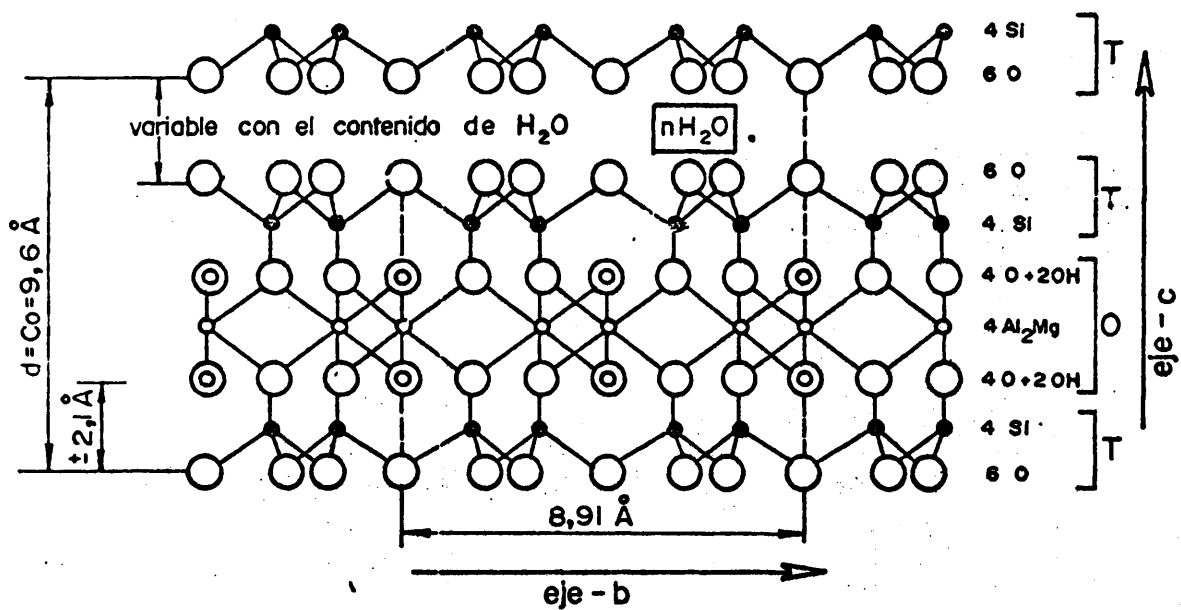


Fig. 14 a

Estructura de la montmorillonita según el modelo de U. Hofmann.

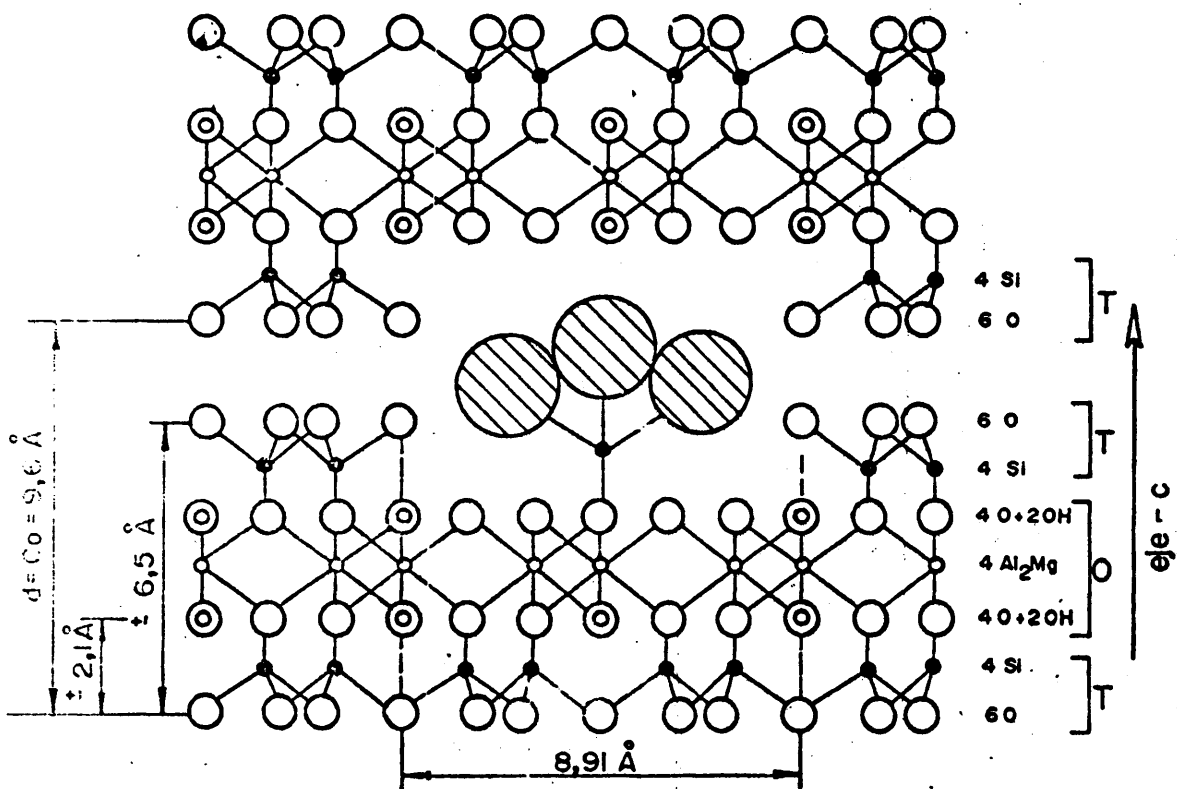


Fig. 14 b

Estructura del material obtenido en la reacción montmorillonita-H-trimetilclorosilano.

Hofman, la pérdida de porciones de área de dos capas tetraédricas consecutivas colocadas en posición simétrica, supone un hueco de $2,1 \times 2 = 4,2 \text{ \AA}$, lo que representa un espacio suficiente para que en él se coloque el radical $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ya que ocupa un espesor de $3,4 \text{ \AA}$, distancia que se verá disminuida por la formación del enlace covalente Si-O.

Aragón (71) obtuvo un ácido grafitico metilado con un espesor de $2,0 \text{ \AA}$, atribuibles al radical CH_3 . Con estos datos, se podría interpretar que el material obtenido tiene una textura similar a la que representan las figs. 14 y 15, lo que hará disminuir sensiblemente la polaridad de la lámina, debido a la pérdida parcial de los hidroxilos estructurales.

Aunque en esta figura 13 B y tabla XV, se han representado solamente el espectro y las frecuencias registradas para este complejo sintetizado con un tratamiento térmico a 150°C , las vibraciones encontradas en los espectros infrarrojos utilizando el material sintetizado a 90°C y temperatura ambiente, son muy semejantes a éste, comentado anteriormente. Sólo se observa una intensidad menor en las bandas registradas con estos últimos sólidos, lo que se puede atribuir a una introducción de menor cantidad de material organosilícico en el recinto interlaminar de la arcilla.

c) Montmorillonita níquel.

También se ha registrado el espectro correspondiente al material obtenido en el tratamiento del silano con esta montmorillonita, como se puede observar en la curva C de la fig. 16 y en las frecuencias que registra la tabla XV, presentan bastante analogía con los del espectro obtenido al tratar la montmorillonita Wyoming con este silano. Se observa también un desplazamiento de las vibracio

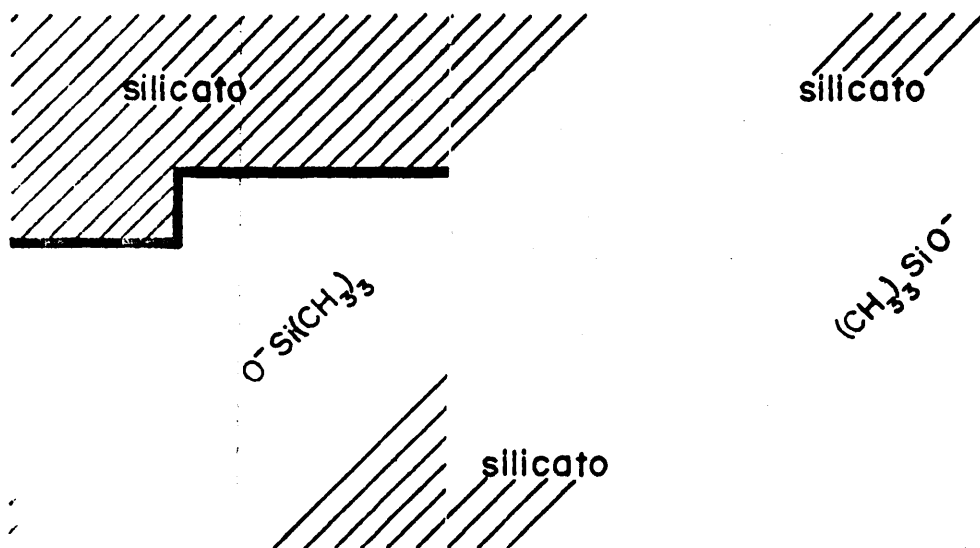


Fig. 15.- Relieve de la superficie interlaminar del complejo formado en la reacción de la montmorillonita ácida con metilclorosilano.

nes de deformación del agua de 16 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas que posiblemente sean debidas al agua de la primera esfera de hidratación del catión de cambio de la arcilla. En la zona de tensiones aparecen vibraciones a 3400 y 3500 cm^{-1} que tienen relación con las vibraciones de tensi

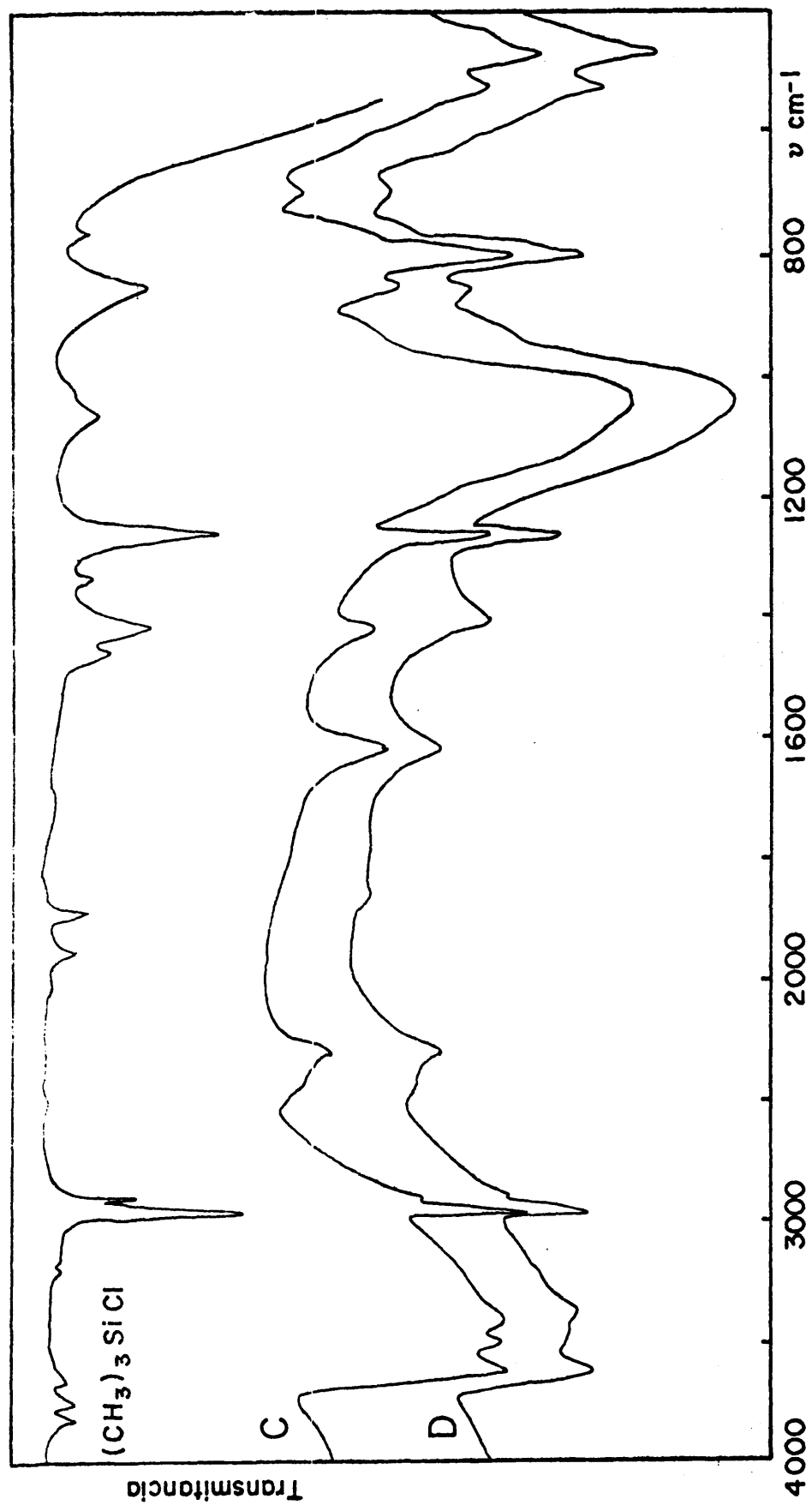


Fig. 16.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con trimetilclorosilano: C) Mont. Ni; D) Mont. Cu.

de OH del agua y del enlace Si-OH. Aunque se haya representado el espectro que corresponde al material obtenido al tratar esta montmorillonita con trimetilcloro silano, las vibraciones registradas con el material sintetizado a temperatura ambiente y 90°C son muy similares. - Cuando el material se obtiene por tratamiento térmico a temperatura ambiente, la intensidad de las bandas es sensiblemente más pequeña, por lo que se podría pensar que la cantidad de dímero interlaminar es inferior a la que se forma cuando la temperatura es más alta. Esto ya se pudo intuir por difracción de rayos X, según se mencionó anteriormente en III.1.1.

d) Montmorillonita cobre.

En el espectro obtenido con el material formado al reaccionar este monoclorosilano con la montmorillonita cobre se han registrado resultados similares a los comentados en los complejos que resultan con la montmorillonita níquel. Se observan vibraciones características de la montmorillonita y las bandas atribuibles al material interlaminar como se puede comprobar en la tabla XV y fig. 16, curva D, que fueron comentados para los materiales procedentes de las otras arcillas homoiónicas.

Con la información recibida, se puede pensar - que en el espacio interlaminar de esta arcilla se ha formado un dímero siloxano (hexametildisiloxano) cuya forma-

ción no parece estar muy influida con la temperatura de tratamiento ni por el catión de cambio cuando se trata de Na^+ , Cu^{+2} y Ni^{+2} . Cuando la montmorillonita utilizada es ácida, la reacción que tiene lugar es de otro tipo, según se ha comentado antes .

El estado de hidratación de la arcilla, parece - un factor decisivo en la formación del complejo interlamina, ya que de acuerdo con los datos comentados, éste no se sintetiza sin la presencia de agua sorbida entre las láminas de la arcilla. Por otra parte, la evidencia del agua interlaminar en el espectro infrarrojo obtenido con estos materiales complejos, nos indica la formación de este dímero, ya que el trimetilclorosilano es una sustancia completamente inestables en su presencia. Según se comentó anteriormente en I.5.2, el trimetilclorosilano se hidroliza rápidamente con la formación de trimetilsilanol y esta sustancia es muy inestable, por lo que se condensa rápidamente por unión de dos grupos silanoles y la pérdida de una molécula de agua.

Se han obtenido los espectros infrarrojos de los materiales cuyos espaciados $d(001)$, figuran en la tabla XIII, que se sintetizaron con las arcillas homoiónicas calentadas previamente a 120°C y sometidas a vacío con pentóxido de fósforo, antes de tratar con el silano, lo que suponía una arcilla menos hidratada que la utilizada en los tratamientos

anteriores. Los espectros obtenidos con estos materiales - no muestran bandas que puedan indicar la presencia de disiloxano en el espacio interlaminar.

Con los espectros que proceden de los materiales cuyos espaciados obtenidos en la difracción de rayos X se encuentran registrados en la tabla XIV y que resultan - del tratamiento de la arcilla con hexametildisiloxano, no se aprecian las vibraciones características de este reactivo, ya que se observan únicamente aquéllas que aparecen en los de la fig. 6, obtenida con la montmorillonita homoió*ni*ca. Esto se podría interpretar como ausencia de materia organosilícica en el espacio interlaminar de la arcilla, consecuencia que también se deduce por los datos encontrados en el estudio de difracción de rayos X, según se indica en la tabla XIV.

III.1.3.- Análisis térmico.

Para estudiar las variaciones energéticas y pérdidas de peso de estos materiales, se ha realizado un estudio de los termogramas obtenidos con estas muestras en atmósfera de aire, al someterlas a un intervalo de temperaturas entre los 50°C y 800°C. En el análisis de las curvas de ATD registradas en la fig. 17 se encuentran las variaciones energéticas que experimenta el material durante el proceso de calentamiento. Este estudio se complementó mediante un análisis

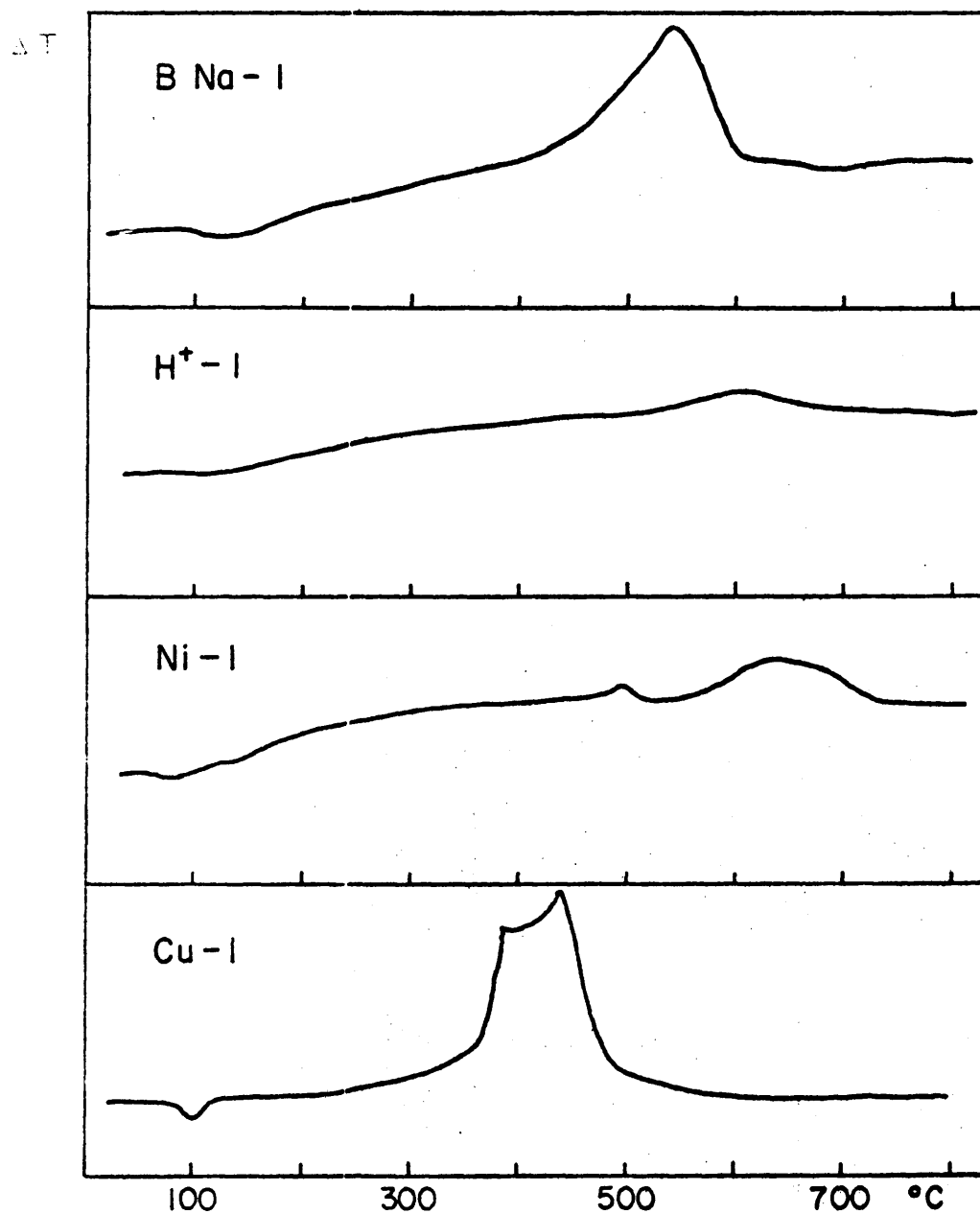


Fig. 17.- Diagramas de ATD obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con trimetilclorosilano: BNa-1) Mont. Wyoming; H^+-1) Mont. ácida; Ni-1) Mont. Ni; Cu-1) Mont. Cu.

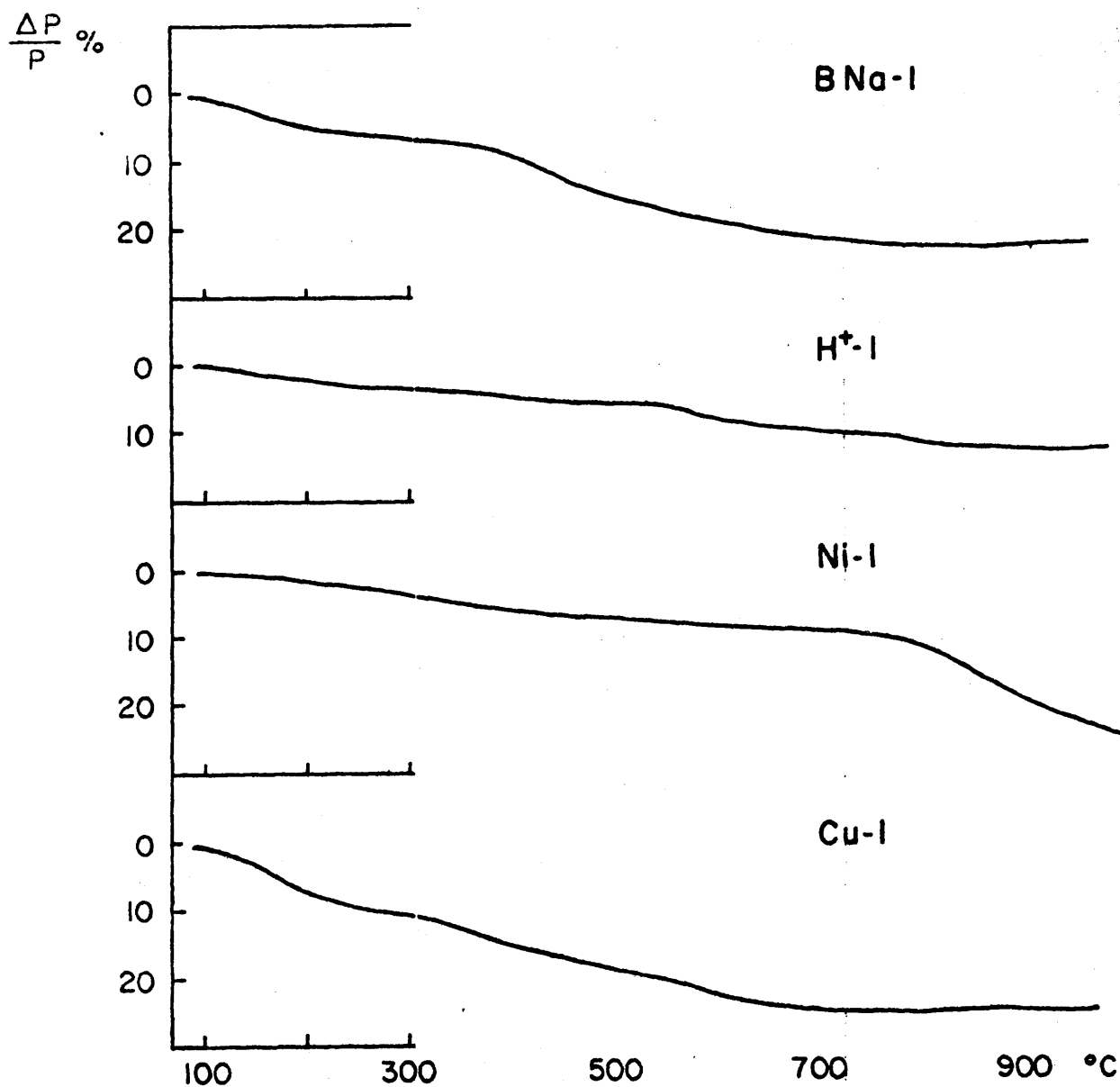


Fig. 18.- Diagramas de ATG obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con trimetilclorosilano: BNa-1) Mont. Wyoming; H⁺-1) Mont. ácida; Ni-1) Mont. Ni; Cu-1) Mont. Cu.

comparativo de las gráficas de ATG que aparecen en la fig. 18 en las que se observan las temperaturas a las que el material pierde masa y la cantidad que corresponde a cada intérvalo.

Por otra parte, también se ha obtenido un análisis de dichas muestras (calentadas a distintas temperaturas), por difracción de rayos X, en el que se observan los espaciados interlamirares que resultan en las muestras tratales a las distintas temperaturas según se indican en las tallas siguientes. Con estos datos podemos observar las temperaturas a las que se pierde el material interlaminar de la arcilla.

Junto a los datos que se observan por los estudios comentados anteriormente, se realizan también los espectros infrarrojos de estas muestras ya calentadas a las temperaturas que se muestran en dichas tablas, con el propósito de lojar algunas bandas que confirmen las hipótesis expuestas en los estudios anteriores.

a) Montmorillonita Wyoming.

El termograma de ATD representado en la fig. 17, obtenido con el material que resulta al tratar esta arcilla con el silano, presenta una curva ascendente en el intervalo de 150°C a 450°C para terminar con un fuerte pico exotér

mico aproximadamente hacia los 550°C y luego tomar la línea base a partir de los 600°C .

Cuando se observa la curva de ATG, se aprecia - una pérdida continuada de peso que se acentúa desde 400°C a 750°C y luego continúa en línea recta.

Al comparar estos termogramas y los registrados con las muestras homoiónicas, se observa una desaparición - parcial del pico endotérmico que en la montmorillonita de - partida aparecía en el intervalo de 70°C - 150°C , atribuible al agua interlamínar. Por otra parte, en los datos registra - dos por análisis de difracción de rayos X según se indica - en la tabla XVI, se puede observar espaciado suficiente pa - ra la existencia del complejo interlamínar hasta los 500°C en el sintetizado a temperatura ambiente, ya que a partir - de esta temperatura el espaciado observado es de $9,5 \text{ \AA}$. En el complejo obtenido a 90°C este fenómeno aparece a 550°C - ya que se observan reflexiones atribuibles a dos espaciados de $16,0 \text{ \AA}$ y $9,5 \text{ \AA}$, que se puede interpretar como eliminación parcial del material interlamínar ya que a 600°C , sólo se - aprecia el espaciado de $9,5 \text{ \AA}$. Cuando el material se había sintetizado a 150°C , esta situación se encuentra ligeramente antes, cerca de los 500°C , según se ha señalado en la misma tabla, se observan dos espaciados $16,0$ - $9,5 \text{ \AA}$, pero a 550°C aparece sólo uno de $9,5 \text{ \AA}$. Esto podría indicar que este pico exotérmico es causado por la pérdida de material interlamínar

TABLA XVI

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Wyoming + $(CH_3)_3SiCl$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

Temperatura de calentamiento	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,5	8,0
90°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,5	8,0
100°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,5	8,0
130°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,5	8,0
150°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,2	7,7
200°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,2	7,7
250°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,2	7,7
300°C	13,6	4,1	16,0	6,5	17,0	7,5
350°C	13,0	3,5	16,0	6,5	17,0	7,5
400°C	12,8	3,3	16,0	6,5	17,0	7,5
450°C	12,0	2,5	16,0	6,5	17,0	7,5
500°C	9,5	0,0	16,0	6,5	17,0	7,5
550°C	9,5	0,0	16,0-0,5	6,5-0,0	9,7	0,2
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

ocasionado por la oxidación y ruptura previa de los enlaces Si-C, ya que según los datos que nos suministra la bibliografía (114), los grupos metilo en compuestos del tipo siloxanos, ofrecen gran resistencia a la ruptura del enlace Si-C hasta los 500°C, por lo que esta temperatura podría estar relacionada con tal proceso, seguido de la oxidación del material orgánico, transformándose en anhídrido carbónico, agua y SiO₂.

b) Montmorillonita ácida.

El material complejo que resulta con esta montmorillonita presenta un termograma de ATD en el que no se aprecian picos muy definidos. Solamente se puede observar una línea ascendente en el intervalo 100°C-500°C y a continuación una meseta exotérmica entre los 500°C y 700°C para después tomar la línea base.

Si comparamos esta curva con el termograma de la arcilla ácida de partida, se puede observar la ausencia del pico endotérmico atribuido a la pérdida de agua sorbida en la región interlaminar.

El diagrama de ATG registra una pérdida de peso en el intervalo de los 50°C a 800°C que se intensifica entre los 550°C-600°C y en el rango de los 700°C-800°C. El primero parece estar ocasionado por la pérdida de materia orgánica y el segundo podría ser agua procedente de los hidroxilos -

estructurales de la red del silicato.

Parece que en la zona situada entre los 550°C-600°C podría estar implicada en la pérdida de los grupos CH_3 enlazados al silicio, correspondiente al material siloxano enlazado a la red por covalencia a través del enlace Si-O, según se observa por espectroscopía infrarroja y que también estaría de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía sobre la estabilidad térmica de este tipo de enlace.

c) Montmorillonita cobre.

Por el diagrama que se encuentra representado en las figs. 17 y 18 curva Cu-1, obtenido con el complejo formado entre la montmorillonita cobre y el trimetilclorosilano se trata de estudiar los efectos energéticos y las pérdidas de material orgánico que experimentan estos materiales al someterlos a distintas temperaturas.

Se observan dos efectos energéticos, uno endotérmico, a 100°C y otro bastante exotérmico de área superior a la del primero que aparece a 370-450°C.

A la vista del diagrama correspondiente al análisis de ATG, se observa que estos picos se corresponden a pérdida de masa.

Según se ha podido comprobar en los datos que muestra la tabla XVII, donde aparecen los espaciados obtenidos en el estudio realizado por difracción de rayos X al emplear los materiales que resultan de calentar los complejos formados en el tratamiento de la montmorillonita cobre con trimetilclorosilano, sintetizadas a las tres temperaturas. Con la ayuda de estos resultados y con los obtenidos en el análisis de los espectros infrarrojos que presentan estos materiales ya calentados, se ha podido comprobar que el siloxano interlaminar perdura hasta los 400°C en el complejo obtenido a temperatura ambiente, a 500°C, si se había sintetizado a 90°C y hasta los 400°C cuando la síntesis se había verificado a 150°C.

Por éso, el pico que aparece a 100°C, se atribuye a la pérdida del agua interlaminar y el segundo a la del complejo organosilícico ocasionada por oxidación del material orgánico al romperse el enlace Si-C, y convertirse en CO₂ y SiO₂.

Los termogramas registrados con los materiales obtenidos a temperatura ambiente y 90°C, presentan características similares a las mencionadas, y por éello no se procede al comentario y representación gráfica de sus curvas térmicas, ya que no se considera de interés.

Por los datos comentados, se puede deducir que

TABLA XVII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por tratamiento de la montmorillonita $\text{Cu}(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	Ad(001)	d(001)	Ad(001)	d(001)	Ad(001)
70°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
90°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
100°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
130°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
150°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
200°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
250°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
300°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
350°C	16,0	6,5	16,6	7,1	16,0	6,5
400°C	15,3-9,7	5,8-0,2	16,6	7,1	15,5-9,7	6,0-0,2
450°C	9,7	0,2	16,6	7,1	9,7	0,2
500°C	9,7	0,2	16,4-9,7	6,9-0,2	9,7	0,2
550°C	9,7	0,2	9,7	0,2	9,7	0,2

que todo el dímero que aparece entre las láminas de la arcilla parece tener la misma estabilidad térmica, consecuencia por la que los espaciados $d(001)$ apenas varían hasta la temperatura a la que desaparece prácticamente todo el complejo. También se puede observar que la estabilidad térmica del compuesto interlaminar varía ligeramente con la temperatura utilizada en su formación, ya que se encuentra este orden de estabilidad, con arreglo a la temperatura de síntesis del complejo:

$$t^a \text{ ambiente} \approx 150^\circ\text{C} < 90^\circ\text{C}$$

A 300°C en el complejo obtenido a temperatura ambiente aparecen dos espaciados, que posiblemente sean debidos a que en algunos cristales hay láminas en donde el complejo está presente y en otras ya se habrá eliminado. Este fenómeno se observa a 500°C cuando el complejo se obtuvo a 90°C y a 400°C si se había realizado a 150°C .

Para estas temperaturas, los espectros infrarrojos también mostraron la ausencia de las bandas que caracterizan el material interlaminar.

d) *Montmorillonita níquel.*

Las características de los diagramas térmicos - obtenidos al utilizar el complejo formado con esta montmorillonita, se encuentran representadas en las figs. 17 y 18

curva N1, que también se pueden resumir fácilmente.

El ATD presenta una zona endotérmica entre los 50°C - 150°C , que por analogía con la montmorillonita homioónica se podría atribuir a la pérdida de agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla, Se continúa en una línea ascendente hasta los 450°C para seguir en un pico exotérmico a 500°C . Entre los 530°C y 720°C , aparece una meseta exotérmica.

La curva de ATG, registra una pérdida muy lenta pero gradual de peso, según se indica en la fig. 18.

En los estudios de difracción de rayos X, que se han realizado con estos materiales ya calentados, se obtienen espaciados suficientes para la existencia de complejos en el recinto interlaminar, hasta una temperatura que varía con la que se haya sintetizado el complejo, según se indica en la tabla XVIII.

Para el material obtenido a temperatura ambiente, el espaciado interlaminar se mantiene en $13,6 \text{ \AA}$ hasta los 350°C . En el sintetizado a 90°C esto ocurre a 400°C , ya que aparecen dos espaciados que según se ha comentado antes podrían estar relacionados con un material en el que dentro de un mismo cristal de arcilla, habría láminas en las que el complejo interlaminar todavía estaría presente y otras en las

TABLA XVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, por difracción de rayos X, después de calentar los compuestos formados por el tratamiento de la montmorillonita Ni + $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
90°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
100°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
130°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
150°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
200°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
250°C	13,6	4,1	16,0	6,5	16,0	6,5
300°C	13,0	3,5	16,0	6,5	16,0	6,5
350°C	12,5-9,8	3,0-0,3	16,0	6,5	16,0	6,5
400°C	9,8	0,3	15,8-10,0	6,3-0,5	16,0	6,5
450°C	9,8	0,3	9,5	0,0	16,0	6,5
500°C	9,6	0,1	9,5	0,0	14,5-9,7	5,0-0,2
550°C	9,6	0,1	9,5	0,0	9,7	0,2

que ya se habría marchado. En los sintetizados a 150°C, este fenómeno se observa alrededor de los 500°C.

III.1.4.- Propiedades de sorción de estos materiales complejos.

Para estudiar las propiedades de sorción de los materiales comentados en los apartados anteriores, se ha procedido a la obtención de los complejos de sorción en fase líquida utilizando como sorbatos: hidrocarburos, alcoholes, cetonas y aminas. La sorción se ha realizado colocando el sorbente en un tubo capilar y con el sorbato en exceso para que éste subiera por capilaridad según se indica en el apartado II.6.

a) *Sorción de hidrocarburos.*

En la tabla XIX se han registrado los datos de los espaciados interlaminares obtenidos de las diferentes reflexiones 001 cuando se utilizaron como sorbatos varios hidrocarburos y para sorbentes, los materiales sintetizados con las montmorillonitas (Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2}), después de reaccionar con el silano a 150°C. La sorción se ha realizado en exceso de sorbato a temperatura ambiente y con dos días de exposición. Según se puede apreciar en la tabla XIX, no ha habido variación considerable de espaciados, sólo aparecen ligeramente disminuidos en los complejos obtenidos con el material que procede de la montmorillonita Wyoming, lo que po-

TABLA XIX

Relación de espaciados d(001) en λ , obtenidos en la sorción de hidrocarburos al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

MONTMORILLONITA UTILIZADA

SUSTANCIA SORBIDA	Wyoming			Cu		Ni	
	(001)	Ad(001)	d(001)	Ad(001)	d(001)	d(001)	Ad(001)
Pentano	17,2	7,7	16,6	7,1	16,0	6,5	6,5
Hexano	17,2	7,7	16,6	7,1	16,0	6,5	6,5
Ciclohexano	17,2	7,7	16,6	7,1	16,3	6,8	6,8
Benceno	17,7	8,2	16,6	7,1	16,3	6,8	6,8
Tolueno	17,2	7,7	16,3	6,8	16,3	6,8	6,8
O-xileno	17,2	7,7	16,5	7,0	16,3	6,8	6,8
M-xileno	17,2	7,7	16,5	7,0	16,3	6,8	6,8
P-xileno	17,2	7,7	16,5	7,0	16,3	6,8	6,8
Mesitileno	17,5	8,0	16,5	7,0	16,2	6,7	6,7
Indano	17,4	7,9	16,6	7,1	16,3	6,8	6,8
Indeno	17,5	8,0	16,8	7,3	16,5	7,0	7,0
Sin sorción	17,5	8,0	16,0	6,5	16,0	6,5	6,5

dría ser ocasionado por una reorientación del siloxano interlaminar. En los complejos cuyos sorbentes se obtuvieron con las otras montmorillonitas se observan espaciados ligeramente aumentados. Con estos resultados se puede pensar de manera similar a como lo hiciera H. van Olphen (118) al estudiar el complejo montmorillonita-piridinium-benceno; se podría pensar que el hidrocarburo se coloca en los huecos que dejan libres las moléculas de hexametildisiloxano presentes en la región interlaminar de la montmorillonita.

En los sorciones realizadas con el sustrato sintetizado a temperatura ambiente y 90°C, los resultados han sido análogos.

Con el propósito de establecer más claramente la disposición que podrían adoptar los hidrocarburos en el recinto interlaminar de la arcilla, se ha tratado de representar en las figuras 19 a y 19 b, aquellas configuraciones que resultan al proyectar las moléculas del sorbato en un plano paralelo y perpendicular a las láminas del silicato. Para construir estas figuras se han utilizado los parámetros que caracterizan las moléculas de sorbato (64). También se han empleado los modelos moleculares "Catalin LTD" fijando como escala $1 \text{ \AA} = 1 \text{ cm}$.

Las figuras resultantes se han proyectado en los planos perpendicular y paralelo a las láminas de la arcilla.

Aunque en estas tablas no figuran todas las orientaciones posibles, (particularmente, aquellas que resultan de su proyección perpendicular a la superficie basal - de la lámina), se han tratado de representar las situaciones más extremas en las que son necesarios espaciados mayores y aquellos otros cuyos espesores se encuentran más cerca de los resultados experimentales. A la izquierda de la figura, se han representado los espesores de las moléculas resultantes, obtenidos mediante el cálculo teórico realizado con los parámetros Van der Waals.

Los espaciados encontrados experimentalmente, - son suficientes para colocar horizontalmente dos moléculas de hidrocarburo saturado, con algunos hidrógenos parcialmente introducidos en los huecos octaédricos. Cuando el sorbato es aromático dispone de espaciado para situar dos moléculas que tengan los anillos aromáticos en posición paralela a las láminas o colocar una sola, en la que el anillo - adopte posición perpendicular con algunos hidrógenos en - contacto con la lámina, colapsados parcialmente en los huecos octaédricos de la red.

Como se pensó que estos hidrocarburos podrían disolver el dímero interlaminar del sorbente, para aclarar esta hipótesis, después de mantener sorbente y sorbato en contacto durante dos días, el material resultante se - puso en una estufa a temperatura superior a la de ebulli-

ción del hidrocarburo. Con estos materiales ya calentados, se hizo un análisis de difracción de rayos X en el que se obtuvo el mismo espaciado que con el material utilizado como sorbente, con lo que se pone de manifiesto que el material siloxano permanece en el recinto interlaminar. También se obtuvo el espectro infrarrojo de estos materiales calentados a temperatura superior al punto de ebullición del sorbente y en él se registraron las mismas vibraciones que antes de ser tratado con el hidrocarburo.

Cuando se utilizó como sorbente el material sintetizado con la montmorillonita ácida y el trimetilclorosilano se forman unos complejos cuyos espaciados medios se obtienen al utilizar la media aritmética de las diferentes reflexiones 001, según se indica en la tabla XX. Con estos datos no se puede dudar que los hidrocarburos se han introducido en el espacio interlaminar, ya que con todos los sorbats utilizados se registra una variación bastante definida en los espaciados. Si se comparan estos espaciados con los que aparecen en las fig. 19a y 19b, cuando los sorbats son hidrocarburos saturados, se observan espesores suficientes para situar dos capas de moléculas en posición paralela a las láminas del silicato. Cuando los sorbats son hidrocarburos aromáticos disponen de espaciado para que la molécula adopte un cierto ángulo con la lámina. Como se puede observar, este ángulo no puede ser de 90° , ya que los espaciados obtenidos son bastante inferiores a los calculos teoricamen

CONFIGURACIONES MOLECULARES DE HIDROCARBUROS


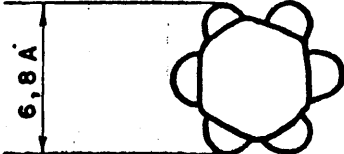

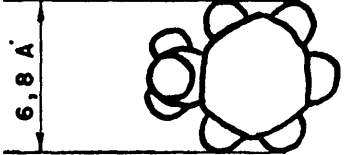

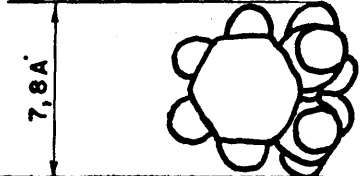
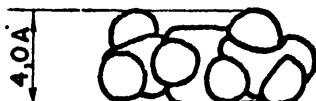
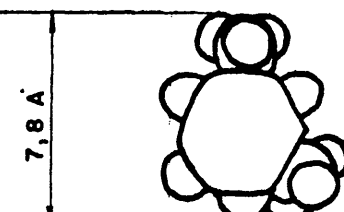
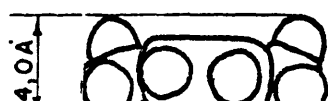
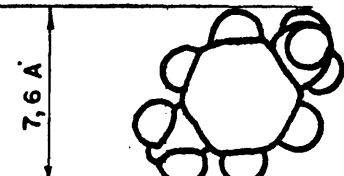
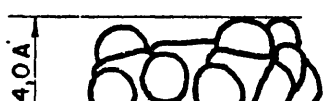
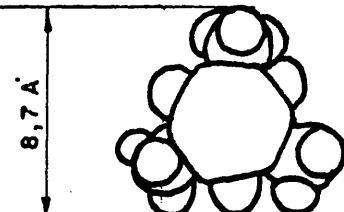
SUSTANCIA SORBIDA	PROYECCION	
	PARALELA AL PLANO BASAL	NORMAL AL PLANO BASAL
Benceno		
Tolueno		
O-xileno		
M-xileno		
P-xileno		
Mesitileno		

Fig. 19 a.- Disposiciones que adoptan los hidrocarburos entre las láminas de la arcilla.

CONFIGURACIONES MOLECULARES DE HIDROCARBUROS


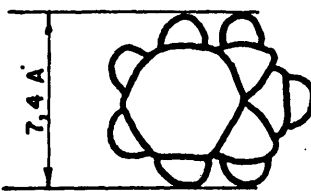

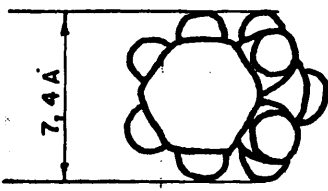

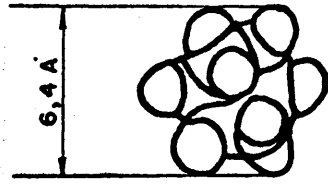
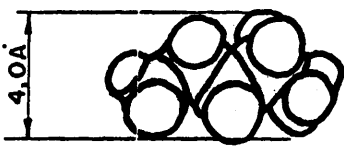
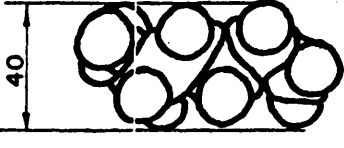
SUSTANCIA SORBIDA	P R O Y E C C I O N	
	PARALELA AL PLANO BASAL	NORMAL AL PLANO BASAL
Indeno		
Indeno		
C. hexano		
Pentano		
Hexano		

Fig. 19 p.- Disposiciones que adoptan los hidrocarburos entre las láminas de la arcilla.

TABLA XX

Relación de espaciados $d(001)$ en A, obtenidos en la sorción de hidrocarburo al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita ácida con $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C .

SUSTANCIA SORBIDA	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL SORBENTE					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	13,6	4,1	14,2	4,7	13,1	3,6
Hexano	13,6	4,1	14,2	4,7	13,1	3,6
Ciclohexano	13,6	4,1	14,7	5,2	13,1	3,6
Benceno	15,2	5,7	15,4	5,9	14,4	4,9
Tolueno	15,0	5,5	15,0	5,5	14,4	4,9
O-xileno	16,4	6,9	15,2	5,7	15,0	5,5
M-xileno	14,8	5,3	14,2	4,7	13,3	3,8
P-xileno	14,9	5,4	14,5	5,0	13,3	3,8
Mesitileno	14,0	4,5	15,0	5,5	14,5	5,0
Indano	15,0	5,5	15,0	5,5	14,7	5,2
Indeno	16,5	7,0	15,8	6,3	15,4	5,9
Sin sorción	9,5	0,0	15,0	0,0	9,5	0,0

te. En todos los casos se observa un ligero colapsamiento en los espaciados registrados al emplear el material sintetizado a 150°C.

El comportamiento que presentan estos nuevos sustratos obtenidos por la reacción arcilla-silano, no se observa cuando se utilizan las montmorillonitas homoiónicas según se puede observar en la tabla V, lo que podría estar ocasionado por la pérdida de polaridad de la lámina, debido a la eliminación del agua sorbida y de algunos grupos OH estructurales de la arcilla, como consecuencia de la reacción experimentada con el silano al formar enlaces covalentes del tipo siloxano, según se ha detallado anteriormente, en los que se altera parcialmente su estructura y por ello la fuerza de interacción entre las dos láminas es menor, y la energía necesaria para la sorción de estos compuestos resulta más pequeña que en la montmorillonita de partida. Esta propiedad ya la había encontrado otros autores, entre ellos Aragón (72), al fenilar una montmorillonita ácida. Este fenómeno también se verá favorecido por la eliminación del agua interlaminar.

Cuando se evapora el sorbato por calentamiento a temperatura superior a la de su punto de ebullición, el sustrato recupera los 9,5 Å iniciales.

b) Sorción de alcoholes.

En la tabla XXI se muestran los resultados obtenidos al analizar las diferentes reflexiones (001) que se obtienen en el análisis de difracción de rayos X, al estudiar los espaciados basales $d(001)$ de los complejos de sorción formados con el material sintetizado a 150°C cuando se emplean como sorbatos distintos alcoholes de cadena lineal. Se han empleado sólo aquellos sustratos, ya que los resultados encontrados para los materiales sintetizados a las otras temperaturas, son similares a éstos. Con todos ellos, se observan espaciados suficientes para colocar dos capas de complejos tipo alfa según se observa en la tabla XXI. En las montmorillonitas Wyoming, cobre y níquel, el alcohol se puede colocar en los espaciados libres situados entre las moléculas del disiloxano que presenta el sustrato empleado. Al evaporar el alcohol por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebullición de aquel vuelve a aparecer con todos los alcoholes utilizados, el espaciado que presentaba el sustrato inicial, lo que nos muestra que el alcohol tampoco desplaza el dímero disiloxano situado en el recinto interlaminar del sorbente inicial. Consecuencia que también se puede sacar de las vibraciones encontradas en los espectros infrarrojos registrados con estos materiales.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos

TABLA XXI

Relación de espaciados d(001) en A, obtenidos en la sorción de alcoholes al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(CH_3)_3SiCl$

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
Metanol	17,5	8,0	17,0	7,5	16,6	7,1	16,9	7,4
Etanol	17,5	8,0	17,0	7,5	16,6	7,1	16,9	7,4
Propanol	17,5	8,0	17,6	8,1	16,6	7,1	17,5	8,0
Butanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Pentanol	17,5	8,0	16,6	7,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Hexanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Heptanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Octanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Nonanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,5	8,0	17,1-7,6	8,0
Decanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,3	7,8	17,2	7,7
Undecanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,2	7,7	17,2	7,7
Sin sorción	17,5	8,0	9,5	0,0	16,0	6,5	16,0	6,5

en las sorciones realizadas con las montmorillonitas de partida, se puede ver que a partir del alcohol de tres átomos de carbono los complejos que se forman son de una sola capa, en tanto que los obtenidos con estos materiales complejos se forman siempre de dos capas, lo que se podría justificar por la falta de una menor cantidad de energía para separar a las láminas este espaciado. En el material sintetizado con montmorillonita ácida, este resultado está justificado por la pérdida de polaridad de las láminas, como ya se mencionó anteriormente. Con los otros sustratos, el espaciado interlaminar que disponen, resulta ya casi suficiente para colocar dos capas de moléculas, con lo cual la energía que necesitan, es ya muy pequeña.

c) Sorción de cetonas.

En los complejos formados en la sorción de cetonas al utilizar como sorbentes los materiales anteriores, aparecen los espaciados que figuran en la tabla XXII. Como se puede observar son también del tipo alfa y bilaminares en todos los casos. Al evaporar el sorbato por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebullición de la cetona sorbida el sustrato vuelve a tomar el espaciado inicial, lo que indica que las cetonas tampoco desplazan el material siloxano que tenía el sustrato.

En esta tabla, se observan espaciados muy homogéneos con independencia del catión que tenga la arcilla de -

TABLA XXII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de cetonas al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(CH_3)_3SiCl$

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Acetona	18,0	8,5	17,0	7,5	17,2	7,7	17,3	7,8
Butilpropilcetona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,2	7,7	17,2	7,7
3-Hexanona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,0	7,5	17,2	7,7
4-Heptanona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,5	8,0	17,2	7,7
Butilmetilcetona	18,0	8,5	17,8	8,3	17,5	8,0	17,5	8,0
Dietilcetona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,5	8,0	17,3	7,8
Metilpropilcetona	18,2	8,7	18,0	8,5	17,5	8,0	17,3	7,8
Dibutlcetona	17,5	8,0	18,0	8,5	17,2	7,7	17,5	8,0
Hexilmetilcetona	18,0	8,5	18,0	8,5	17,4	7,9	17,5	8,0
Sin sorción	17,5	8,0	9,5	0,0	16,0	6,5	16,0	6,5

TABLA XXIII

Relación de espaciados d(001) en A obtenidos en la sorción de aminas, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
Hexilamina	26,7	17,2	23,1	13,6	26,7	17,2	27,1	17,6
Octilamina	31,7	22,2	30,0	20,5	32,5	23,0	31,5	22,0
Nonilamina	34,5	25,0	33,2	23,7	34,5	25,0	34,6	25,1
Decilamina	37,0	27,5	36,9	26,4	36,8	27,3	37,2	27,7
Undecilamina	42,5	33,0	38,6	27,1	37,5	28,0	39,3	29,8
Dodecilamina	43,6	34,1	42,4	32,9	42,4	32,9	43,8	34,3
Tetradecilamina	46,2	36,7	47,3	37,8	47,7	38,2	46,5	37,0
Pentadecilamina	49,0	38,5	48,7	39,2	48,1	38,6	48,9	39,4
Hexadecilamina	52,1	42,6	51,9	42,4	51,5	42,0	51,9	42,4
Heptadecilamina	53,2	43,7	53,0	43,5	53,0	43,5	52,7	43,2
Octadecilamina	56,1	46,6	54,0	44,5	56,3	46,8	55,9	46,4
Sin sorción	17,5	8,0	9,5	0,0	16,0	6,5	16,0	6,5

partida y bastante parecidos a los que presentan las arcillas homoiónicas antes de sufrir el tratamiento con silano. Por ello, se piensa que las cetonas se colocan en los huecos situados entre moléculas del siloxano interlaminar que tiene el material utilizado como sorbente.

d) Sorción de aminas.

Los espaciados que aparecen en la tabla XXIII, fueron registrados al analizar los complejos formados en la sorción de aminas cuando se utilizan como sustratos los materiales citados en los apartados anteriores. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos con estos complejos, presentan varios órdenes racionales en los que se observan ligeras modificaciones en el espaciado basal, comparados, con los encontrados al utilizar las arcillas homoiónicas. Con estos sorbentes se obtienen siempre complejos de dos - capas del tipo beta, pero aparece un desordenamiento en - cuenta a la secuencia registrada en la montmorillonita de partida, lo que origina una variación del ángulo de inclinación de la cadena parafínica con la superficie de la arcilla. Esto se podría interpretar por la pérdida de grupos activos de la red y al impedimento estérico que presenta - la existencia del siloxano interlaminar.

III.2.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIMETILDICLOROSILANO.

Con el mismo propósito que se hizo en el estudio

realizado con los materiales mencionados en el apartado anterior para dilucidar las características que definen el material interlaminar, después de tratar las distintas montmorillonitas con este silano, se han realizado los siguientes estudios:

III.2.1.- Difracción de rayos X.

Con los datos obtenidos al analizar las diferentes reflexiones 001 por difracción de rayos X, se ha construido la tabla XXIV, en ella aparecen los espaciados $d(001)$ de los complejos que resultan al tratar este silano con las distintas montmorillonitas (Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2}). Debajo de cada temperatura, se encuentran colocados los espaciados interlaminares obtenidos con cada montmorillonita tratada con el silano a esa misma temperatura y a la derecha de estas columnas aparecen los $\Delta d(001)$ que representan el espaciado que ocupa el material interlaminar. Este se obtiene de forma similar a como se hizo en los complejos obtenidos en el tratamiento con trimetilclorosilano, restando al espesor total, los $9,5 \text{ \AA}$ que corresponden al paquete de la montmorillonita.

Al comparar los datos de esta tabla, con los que aparecen en la II, obtenidos al analizar las montmorillonitas homoiónicas, se encuentra que en los materiales formados con las arcillas de Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} , aparece un incremento

TABLA XXIV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los complejos que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y hemoiónicas con $(CH_3)_2SiCl_2$ a distintas temperaturas.

	TEMPERATURA UTILIZADA					
	t^a ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
MONTMORILLONITA UTILIZADA						
Montmorillonita Wyoming	17,0	7,5	16,6	6,1	16,0	6,5
Montmorillonita-H	9,5	---	9,5	---	9,5	---
Montmorillonita-Ni	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
Montmorillonita-Cu	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5

considerable en el espaciado interlaminar, lo que indica - que se ha introducido materia orgánica entre las láminas - del silicato. Por el contrario, cuando se observan los espaciados obtenidos con los materiales formados al reaccionar la montmorillonita ácida y el dimetildiclorosilano, se encuentra el mismo espesor que se observa en el material obtenido después de tratar esta arcilla con el trimetilclorosi-lano. En efecto, el espaciado interlaminar que muestra este material, ha disminuido 3,0 Å con respecto al encontrado en la montmorillonita ácida hidratada que se usó inicialmente, - cualquiera que sea la temperatura de obtención. Este espaciado resulta siempre de 9,5 Å y coincide con el espesor del paquete de la arcilla anhidra, según lo atribuyen la mayoría - de los autores. Esto puede indicarnos que al tratar la arcilla ácida con dimetildiclorosilano, éste ha eliminado el agua sorbida en la región interlaminar de la arcilla ácida de partida y no se forma material polímero entre las láminas de esta arcilla como se piensa que ocurre con los otros cationes.

Al revisar la química de los silanos (81), se encuentra, que cuando el dimetildiclorosilano se pone en contacto con el agua, experimenta inmediatamente una descomposi-ción al reaccionar con ella, según se ha comentado en I.5.2. Ya en la síntesis de estos complejos, se pone de manifiesto una fuerte reacción exotérmica con gran desprendimiento de - ácido clorhídrico, que podría ser ocasionado por esta reac-ción.



Fig. 20.- Modelos moleculares: a) Dimetilclorosilano;
b) Dimetildisilanol; c) Dimetilpolisiloxanodiol; d) Di-
metilpolisiloxanodiol.

Los datos obtenidos pueden indicar que este diclorosilano se ha polimerizado en el espacio interlaminar de la montmorillonita Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} por condensación del dimetildisilanol, formado en la hidrólisis del diahogenosilano, fenómeno que no ocurre cuando la arcilla se presenta en forma ácida, ya que los datos encontrados con los materiales sintetizados con ella, hacen pensar en otra reacción totalmente distinta, según se detallará en el estudio de infrarrojos que se hace de estos materiales.

En la bibliografía (81), se encuentra, que estos diclorosilanos se pueden polimerizar en forma lineal y cíclica y que de estas últimas, la más estable es el tetrámero. Los espaciados registrados resultan pequeños para permitir que se puedan formar estructuras cíclicas en la región interlaminar ya que se necesitarían espaciados superiores a $9,0 \text{ \AA}$ y en los datos experimentales, los espaciados máximos encontrados son de $7,7 \text{ \AA}$, Estos resultados serán apoyados más tarde con los datos obtenidos por espectroscopía infrarroja. Por otra parte, dadas las condiciones que presenta la región interlaminar de la arcilla, parece que la longitud de los complejos lineales no será muy grande, puesto que no encuentra condiciones favorables para la condensación de muchas moléculas de monómero. En los materiales obtenidos con la montmorillonita ácida los datos que registra el espaciado $d(001)$ no permiten visualizar si el reactivo ha alterado la superficie del silicato, únicamente deja preveer que el agua

interlaminar ha sido desplazada.

Como se puede observar en los datos de la tabla XXIY, cuando los complejos son obtenidos utilizando montmorillonita Wyoming, el espaciado interlaminar se altera poco al variar la temperatura de síntesis. Se observa una disminución en el espesor del complejo cuando éste se obtiene a temperatura más alta. El espaciado varía de 7,5 Å, en el material obtenido a temperatura ambiente a 6,1 Å, si la síntesis se ha verificado a 90°C. Cuando la reacción arcilla-silano tiene lugar a 150°C se obtiene un espaciado de 6,5 Å. Si los cationes de cambio de la montmorillonita son Cu^{+2} y Ni^{+2} se aprecia un aumento de espaciado al aumentar la temperatura empleada en la síntesis que varía entre 6,0 Å-7,5 Å.

En la fig. 21, se ha tratado de representar las posibles configuraciones que resultan de proyectar las moléculas interlaminares en el plano perpendicular a las láminas de la arcilla y que de acuerdo con los datos de espaciado $d(001)$ obtenidos por difracción de rayos X, parece que tienen más concordancia con los resultados experimentales.

Para dibujar estas figuras (con las que se quiere poner de manifiesto las posibles disposiciones que adopta el material formado en la región interlaminar de la arcilla), se han tomado los datos de las tablas de distancias

CONFIGURACIONES MOLECULARES

SUSTANCIA INTERLAMINAR	d obs Å	d cal Å	PROYECCION	
			NORMAL AL PLANO BASAL	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$		5,3 Å	a)	
$\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO} [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	6,0 6,1	6,0 5,3	b)	
	6,0 6,1 6,5	6,4 5,9	c)	
	7,5 6,5 7,7	7,5 7,0	d)	

Fig. 21.- Configuraciones moleculares de las posibles disposiciones que adopta el material formado en la región interlaminar.

interatómicas (94) en la que se han encontrado los parámetros de estas moléculas y también se han empleado los modelos moleculares "Catalin LTD", eligiendo como escala $1\text{\AA} = 1\text{ cm}$. A la izquierda de dichas configuraciones se hallan representados los espaciados teóricos calculados con la ayuda de los datos encontrados en las tablas citadas anteriormente y también aquellos que resultan cuando los hidrógenos de los grupos metilos se introducen parcialmente en los huecos octaédricos de la arcilla. Junto a estos datos que aparecen citados en la tabla, se hallan los espaciados obtenidos experimentalmente. Como es fácil apreciar, los datos observados, presentan bastante concordancia con las disposiciones que se representan en las figuras 21 b, c y d.

En los complejos sintetizados en la reacción - arcilla-dimetildiclorosilano, se ha observado que para algunas temperaturas las configuraciones moleculares no son homogéneas sino posiblemente una mezcla de las estructuras representadas anteriormente ya que los espaciados se encuentran muy próximos entre sí.

Al observar los datos de la tabla XXV, donde aparecen los espaciados que presentan los complejos obtenidos en el estudio de los materiales que resultan al tratar las distintas montmorillonitas previamente calentadas a 120°C y mantenidas con pentóxido de fósforo, se aprecian

TABLA XXV

Relación de espaciados $d(001)$ en A, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homioónicas después de secadas a 120°C y mantenidas con P_2O_5 , luego tratadas con $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA					
	t^{a} ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
Montmorillonita-H	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
Montmorillonita-Ni	10,0	0,5	10,0	0,0	10,0	0,5
Montmorillonita-Cu	10,0	0,5	10,0	0,0	10,0	0,5

los mismos espaciados que cuando se emplea trimetilclorosilano. Por ello, se podría pensar que el efecto ha sido el mismo.

Como se utilizó dimetildiclorosilano en exceso, el vapor de agua que se haya podido condensar al cerrar las botellas en aire líquido, habrá sido destruida inmediatamente por reacción con el dialogenosilano y al no tener acceso a la montmorillonita que se encontraba en el fondo de la botella, tampoco ha sido posible la reacción de hidrólisis entre las láminas del silicato.

Se intentó introducir en el espacio interlaminar de la montmorillonita los productos que resultan de la hidrólisis del dimetildiclorosilano, haciendo con estas sustancias el mismo tratamiento que con el diclorosilano. En los materiales obtenidos después de esta operación, no se aprecia formación de complejo interlaminar, ya que por los datos encontrados para las diferentes reflexiones 001 en el estudio realizado por difracción de rayos X, los espaciados no son suficientes para admitir la existencia del material siloxano en esta región del silicato. Como se puede apreciar estos espaciados son bastante aproximados a los registrados con las montmorillonitas homoiónicas según se indica en la tabla XXVI. Para confirmar con más precisión estos datos, se hicieron difractogramas con los materiales humedecidos por la presencia de exceso de reactivo pero los resultados

TABLA XXVI

Relación de espaciados $d(001)$ en A, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homoiónicas con $\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	MONTMORILLONITA UTILIZADA					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	12,0	2,5	12,0	2,5	11,5	2,0
Montmorillonita-H	12,5	3,0	12,0	2,5	12,0	2,5
Montmorillonita-Ni	12,5	3,0	12,0	2,5	12,0	2,5
Montmorillonita-Cu	14,0	4,5	12,5	3,0	12,5	3,0

encontrados fueron los mismos.

Por todo lo comentado anteriormente, se puede pensar que estos polímeros sólo se introducen en la región interlamilar de la arcilla a través de un reactivo más polar que luego verifique su polimerización a través de la condensación de los materiales que resultan en la reacción de hidrólisis, consecuencia muy similar a la comentada en el tratamiento de hexametildisiloxano y que también se podría admitir en los estudios infrarrojos que se hicieron con estos materiales.

III.2.2.- Espectros infrarrojos.

Para realizar un estudio de los enlaces químicos que caracterizan el material situado en el espacio interlamilar de los materiales obtenidos en el tratamiento de las montmorillonitas homoiónicas con los distintos cationes de cambio y el dimetildiclorosilano, se ha procedido a realizar los espectros infrarrojos de los mismos.

Con el fin de apreciar más claramente las diferencias y analogías que presentan los espectros de estos complejos, se han representado en las figuras 22 y 23 aquellos que corresponden a las distintas montmorillonitas cuando han sido tratadas a 150°C, junto con el espectro infrarrojo obtenido con dimetildiclorosilano en estado líquido.

Las vibraciones características de estos espectros también aparecen registradas en la tabla XXVII, y de ellas se procede a realizar un comentario.

a) *Montmorillonita Wyoming.*

El espectro representado en la curva de la fig. 22 A correspondiente al material obtenido por reacción de la montmorillonita Wyoming en estado natural con este dihalogenosilano, se obtienen vibraciones que son características del silicato y otras del material interlaminar, así se observan vibraciones: 3620, 2960, 1628, 1410, 1254 y 800 cm^{-1}

La banda que aparece a 3620 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de tensión de los OH de la red del silicato. - Las que acreditan la presencia de agua en el espacio interlaminar de la arcilla, se corresponden con las vibraciones de tensión y se sitúan a 3400 cm^{-1} , y las vibraciones de deformación aparecen a 1628 cm^{-1} , ligeramente desplazadas hacia la región de frecuencias más bajas respecto a la registrada en la arcilla de partida. La existencia de grupos metilos se pone de manifiesto por la presencia de las bandas que aparecen a 1254 cm^{-1} y 2960, 2906 cm^{-1} que se corresponden con las vibraciones de deformación simétrica y tensión asimétrica y simétrica de los grupos metilos (124).

Se observa una banda a 800 cm^{-1} característica de

TABLA XXVII

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción infrarroja de los complejos montmorillonita-dimetildiclorosilano, en cm^{-1} .

Material estudiado	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Si-OH})$	$\nu(\text{OH})_{\text{red}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$		1256	1400		2960			
Mont-Wyoming	800	1254	1410	1628	2960	3400		3620
Mont-H	800	1254	1400		2960			3620
Mont-Ni	800	1262	1408	1620	2960	3400	3500	3616
Mont-Cu	800	1264	1408	1622	2960	3360		3610

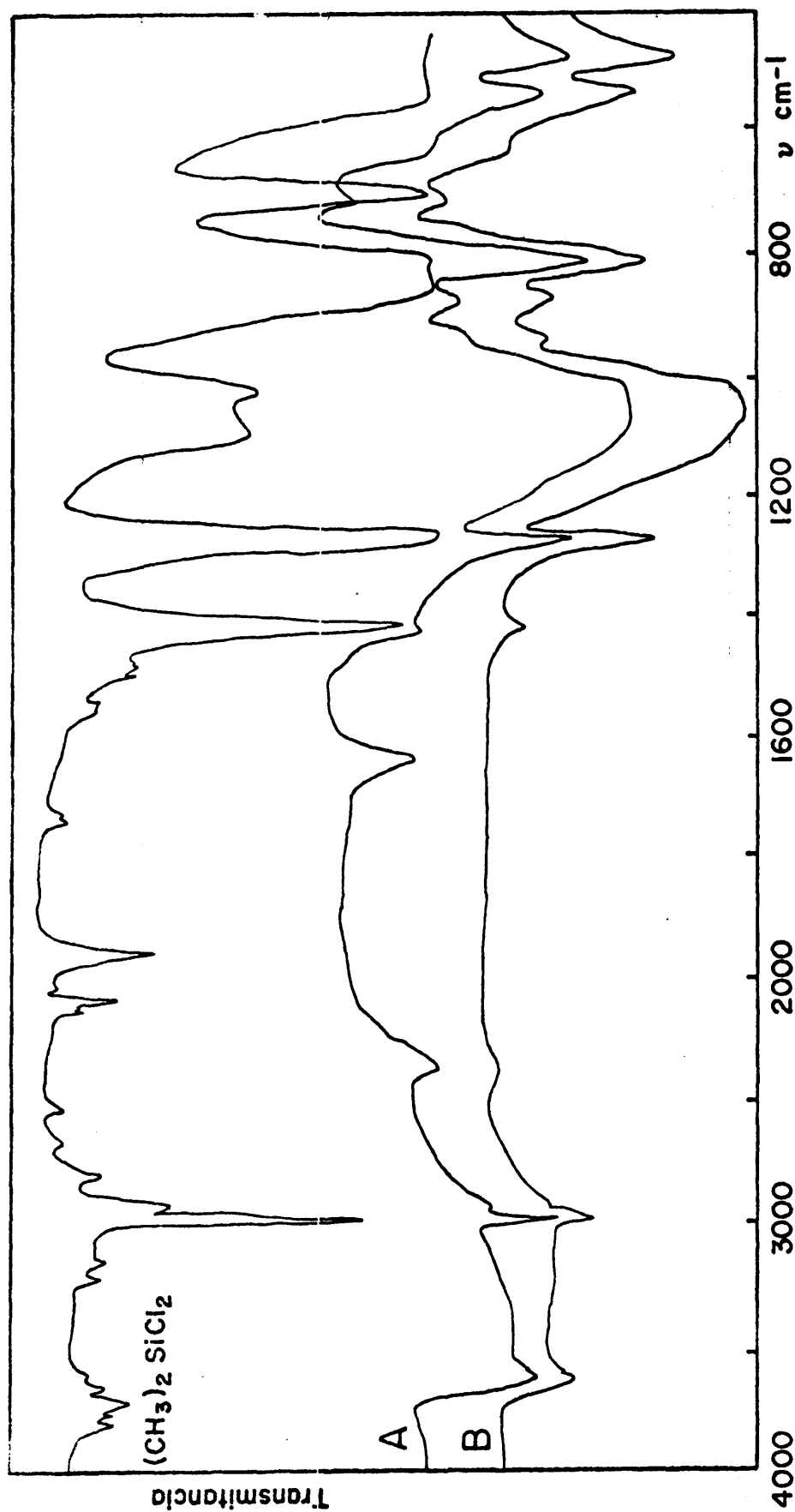


Fig. 22.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con dimetildiclorosilano: A) Mont. Wyoming; b) Mont. ácida.

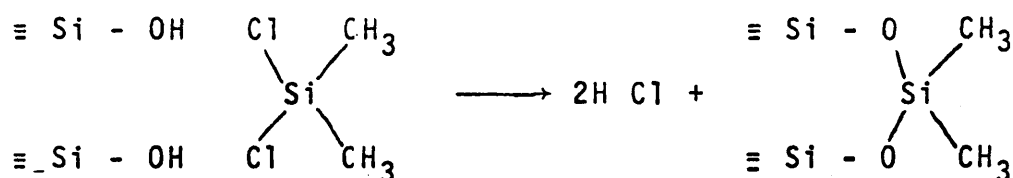
las vibraciones encontradas por Norman Wrigth y Melvin J. Hunter (119) en el espectro de $(OH)_2(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2(OH)_2$. La presencia de agua en el espacio interlaminar, pone de relieve que entre las láminas de la montmorillonita se ha verificado una reacción de hidrólisis del tipo mencionado en I.5.2., ya que este compuesto es totalmente inestable en presencia de agua. Al sintetizar el complejo, se observa un fuerte desprendimiento de ácido clorhídrico y de calor, por lo que se podría pensar en la formación de estos polímeros interlaminares.

Los espectros que se obtienen con los materiales sintetizados a 90°C y temperatura ambiente, no manifiestan ninguna diferencia con el mencionado anteriormente, por éso no se procede a su comentario.

b) Montmorillonita ácida.

En el espectro obtenido con el material que resulta al tratar este silano con la montmorillonita ácida se observan bandas a 2960, 1400, 1254 y 800 cm^{-1} causadas por las vibraciones de tensión y deformación de los CH_3 y del enlace Si-O. Comparadas las intensidades de las bandas que registra este espectro con las que se observan en los obtenidos con los materiales sintetizados con las otras montmorillonitas, se puede observar que son bastante menores, lo que puede indicar que la cantidad de material or-

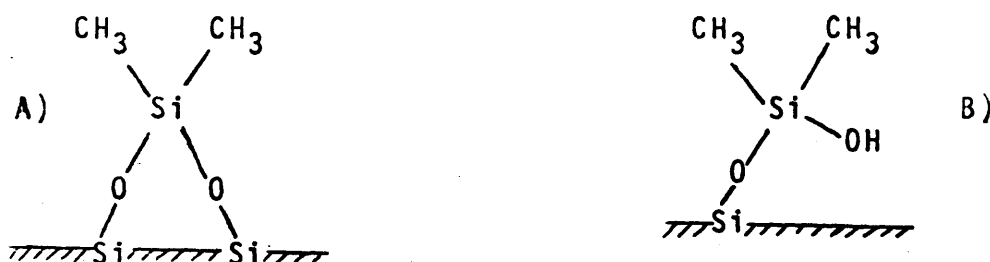
gánico es inferior. Una característica bastante sobresaliente, se puede apreciar en el área de la banda registrada a 800 cm^{-1} . Igual que en el complejo anterior, se podría atribuir a vibraciones Si-O del tipo siloxano y de la sílice - procedente de la capa de arcilla destruida, según se puede observar en el espectro del cuarzo (116). Por ello se ha pensado que una reacción similar a la comentada con el trimetilclorosilano, se podría efectuar con el dimetildiclorosilano, ya que aquél reacciona con los grupos OH de la misma capa octaédrica adyacentes según la siguiente reacción:



Esta reacción ha sido estudiada por Kiselev y al (91) poniendo la sílice a reflujo con el silano en solución de dioxano. En esta reacción los autores observaron que el reemplazamiento de los grupos hidróxilos de la superficie - era menor del 50%.

La distancia entre dos grupos hidróxilos consecutivos de la misma capa octaédrica según nos muestra la fig. 14 a es de $8,91/2 = 4,45\text{ \AA}$, que sería suficiente para situar un radical del tipo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2^-$, formando dos enlaces covalentes a través de dos grupos OH consecutivos o solamente un enlace Si-O y el otro queda en forma de SiOH, Por los da-

datos infrarrojos , no podemos apreciar si se trata de una u otra situación, ya que la cantidad de grupos SiOH que se habrían formado en esta reacción no sería muy grande y por ello la banda atribuible a estas vibraciones sería poco intensa. Es posible que la primera sugerencia tenga mayor impedimento estérico.



El mayor desprendimiento de ácido clorhídrico - favorece el proceso de destrucción de la lámina, lo que dejaría más huecos disponibles para colocar los radicales enlazando con los OH de la red, creando una textura en la lámina de arcilla similar a la representada en las figs. 14 b y 15, comentada para el trimetilclorosilano, fig. 15, lo - que proporciona nuevas propiedades de sorción al material resultante según se comentará más adelante.

Esta reacción permite obtener un material en - cuyo espectro no aparezcan vibraciones que acrediten la presencia de agua sorbida en el recinto interlaminar de la arcilla, fenómeno que no se observa con los materiales sintetizados al emplear las otras montmorillonitas.

Los espectros obtenidos con los complejos sinte-

tizados a temperatura ambiente y 90°C , presentan bandas a las mismas frecuencias, pero sus intensidades son sensiblemente más pequeñas, dato que se observa más acusado particularmente en la muestra tratada a temperatura ambiente. Esto puede ser debido a que la reacción mencionada anteriormente, se ve favorecido con el aumento de temperatura, y la disminución de intensidad de las bandas se interpreta que es ocasionada por la formación de menor cantidad de material organosilano unido a la arcilla a través de un enlace covalente del tipo siloxano.

c) Montmorillonita níquel.

Las vibraciones que caracterizan el material obtenido en el tratamiento de esta montmorillonita con el dimetildiclorosilano son semejantes a las encontradas en los materiales correspondientes a los dos complejos comentados anteriormente. El espectro es muy similar al registrado con esta montmorillonita y el trimetilclorosilano, la banda de deformación del agua aparece ahora ligeramente desplazada - 5 cm^{-1} hacia la región de frecuencias más bajas y con su intensidad disminuida, ésta podría estar ocasionada por el agua de la primera esfera de hidratación del catión.

A 3400 y 3500 cm^{-1} aparecen dos bandas que se podrían relacionar con vibraciones de distintos tipos de OH, la primera se puede asociar con la vibración de tensión del agua coordinada a la primera esfera de hidratación del catión y

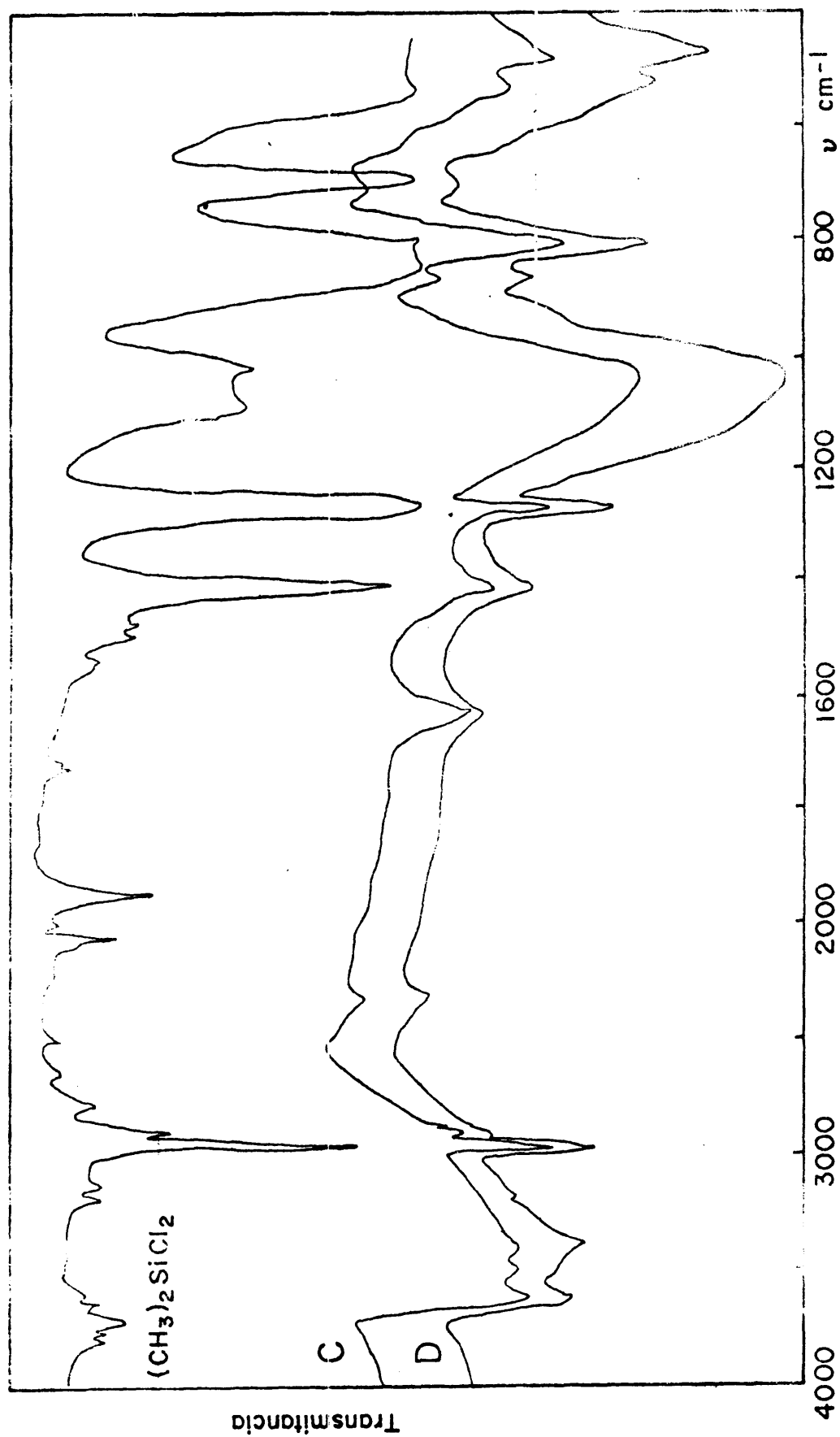


Fig. 23.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con dimetildiclorosilano: C) Mont. Ni; D) Mont. Cu.

y la de 3500 cm^{-1} , a los OH del enlace Si-OH del polímero interlaminar enlazados mediante puentes de hidrógeno al agua sorbida en el espacio interlaminar de la montmorillonita y que si estuvieran libres aparecerían a 3690 cm^{-1} (120).

Aunque en esta figura y tabla, solamente se han representado las vibraciones que corresponden al material tratado a 150°C , los espectros registrados con los materiales sintetizados a 90°C y temperatura ambiente son completamente análogos a éste y por ello, no se verifica su comentario. Estos datos también nos confirman que en el espacio interlaminar de la arcilla se ha formado un polímero, pero no podemos apreciar claramente su longitud, ya que según la bibliografía, no aparecen datos claros para ello, y el proceso de formación de las cadenas polímeros es bastante heterogéneo en disolución por lo que se puede pensar que en el espacio interlaminar se haya verificado también un proceso análogo, aunque dadas las condiciones de reacción probablemente sean de cadena corta.

d) Montmorillonita cobre.

El material sintetizado con esta montmorillonita, muestra un espectro bastante semejante a los comentados anteriormente, en particular los obtenidos con las montmorillonitas Wyoming y de níquel donde se observan vibraciones

muy similares a las registradas con este material. La banda de deformación que acredita la presencia de agua en el espacio interlaminar aparece a 1622 cm^{-1} y la de tensión a 3360 cm^{-1} .

Como ya se mencionó anteriormente en el estudio de los complejos obtenidos con el trimetilclorosilano y esta montmorillonita cobre, la presencia de agua en el espacio interlaminar del silicato, pone de manifiesto la posibilidad de que se haya verificado una reacción de hidrólisis similar a la comentada en I.5.2. Según se ha indicado, no es posible la existencia de dimetildiclorosilano en el espacio interlaminar, ya que éste, en contacto con el agua se descompone para formar dimetildisilanol que tampoco es estable, por lo que se verifica una reacción de polimerización por condensación, previa pérdida de una molécula de agua por cada dos moléculas monómero diol, que se condensa. Los datos registrados no evidencian influencia alguna de los distintos cationes de cambio cuando éstos son Na^+ , Cu^{+2} y Ni^{+2} en el proceso de estas polimerizaciones, solamente cuando el sustrato empleado sea montmorillonita ácida, se aprecian resultados distintos. En la formación del complejo, se observa claramente una dependencia con el estado de hidratación de la arcilla, ya que parece que son reacciones de hidrólisis, como se ha puesto de manifiesto en el estudio de difracción de rayos X, según se ha comentado anteriormente.

Los espectros obtenidos con los materiales sintetizados al tratar las arcillas homoiónicas calentadas - previamente a 120°C son muy semejantes a los registrados con las montmorillonitas homoiónicas, secadas a temperatura ambiente, únicamente se observa una clara disminución en la intensidad de las bandas asociadas al agua sorbida en el espacio interlaminar, pero no aparecen frecuencias que manifiesten la presencia del alcosiloxano interlaminar.

Cuando se observan los espectros obtenidos con los materiales que resultan al tratar las montmorillonitas con los reactivos resultantes en la hidrólisis del dimetildiclorosilano, no se aprecian las vibraciones que acrediten la presencia de sustancia organosilícica en el recinto interlaminar, ya que aquellas, son semejantes a las que presenta las muestras homoiónicas de partida.

III.2.3.- Análisis térmico.

En un estudio similar al que se hizo con los materiales que resultan en el tratamiento de las montmorillonitas homoiónicas con trimetildiclorosilano, se procede a realizar un análisis de los termogramas de ATD y ATG obtenidos - al someter a calentamiento entre 50-800°C en atmósfera de - aire, a los distintos materiales que resultan de las reacciones de las montmorillonitas Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} con dimetildiclorosilano, cuyos resultados se encuentran registrados en las cuatro curvas de las figuras 24 y 25.

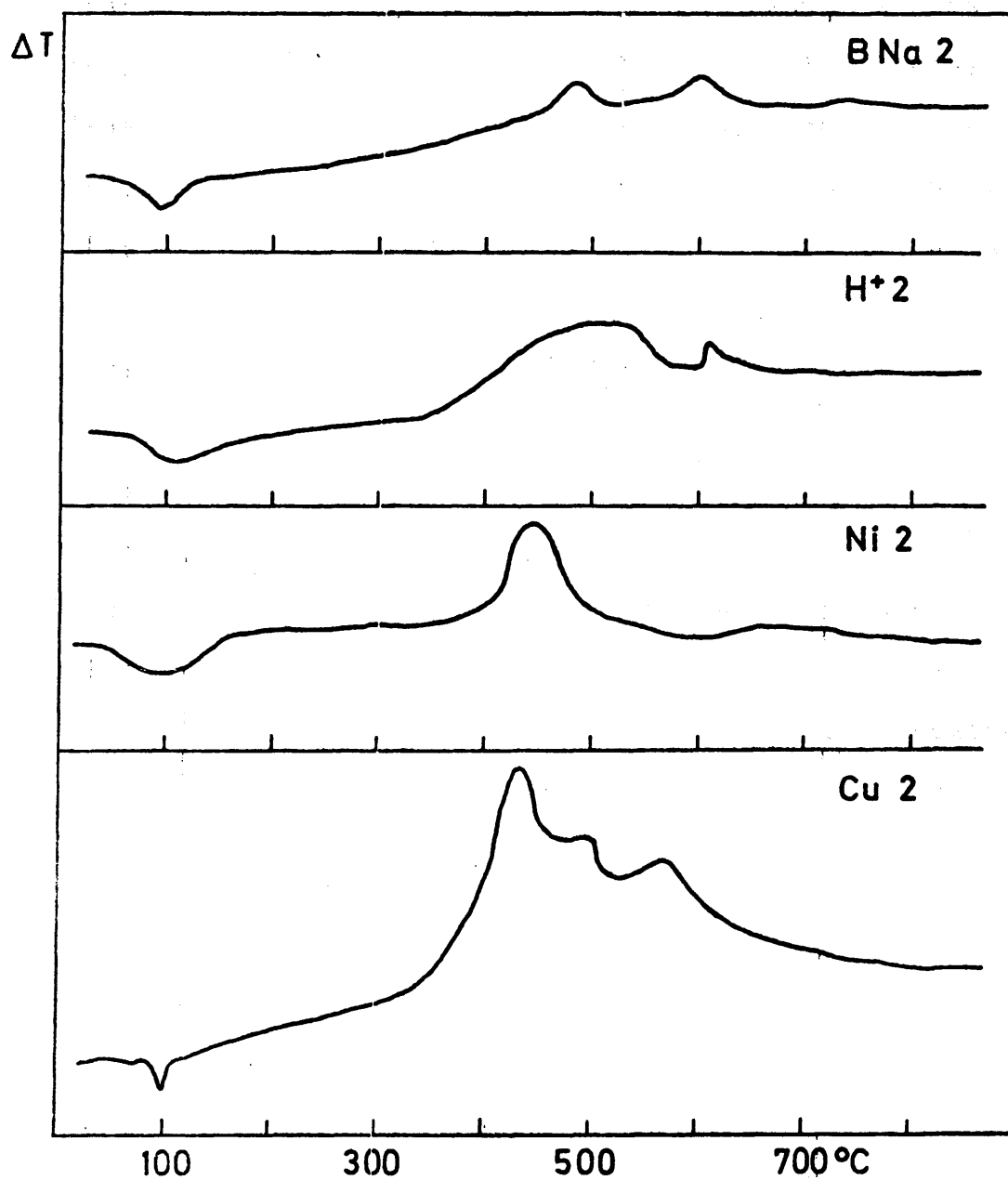


Fig. 24.- Diagramas de ATD obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con dimet. diclorosilano: BNa-2 Mont-Wyoming; H⁺-2) Mont-ácida; Ni-2) Mont-Ni⁺²; Cu-2) Mont-Cu⁺².

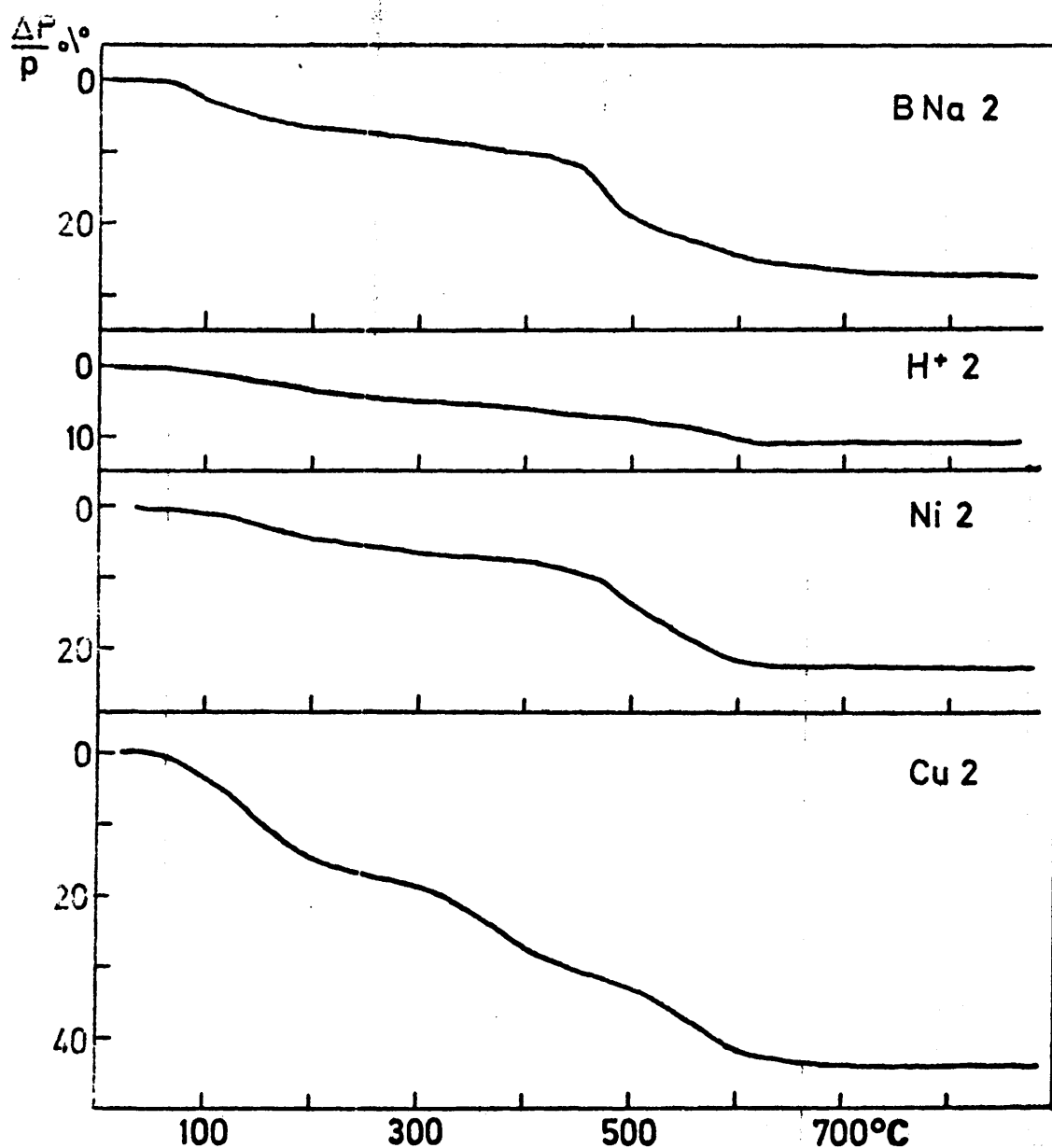


Fig. 25.- Diagramas de ATG obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con dimetildiclorosilano: BNa-2) Mont-Wyoming; H⁺-2) Mont-ácida; Ni-2) Mont-Ni⁺²; Cu-2) Mont-Cu⁺².

Se han representado solamente aquellos diagramas que resultan en este tratamiento, con los materiales sintetizados a 150°C ya que las características que muestran las curvas correspondientes a las muestras sintetizadas a 90°C y temperatura ambiente, son semejantes.

A su vez, se ha tratado de realizar un estudio por difracción de rayos X e infrarrojos en este intervalo de temperaturas con objeto de complementar los datos encontrados en los termogramas obtenidos.

a) Montmorillonita Wyoming.

En el diagrama de ATD que aparece en la curva - BNa_2 de la figura 24, obtenida con el material sintetizado al reaccionar esta arcilla con dimetildiclorosilano a 150°C, se observa un pico endotérmico a 100°C que continúa en línea ascendente hasta los 470°C, donde aparece un efecto exotérmico y otro a 600°C, seguido de una zona exotérmica a 700°C, para tomar la línea base hasta los 800°C.

Si se analizan las pérdidas de masa que se registran en el termograma de ATG representado en la curva BNa_2 de la figura 25, se puede observar que la mayoría de los picos mencionados corresponden a pérdidas de peso. El efecto endotérmico registrado a 100°C se puede atribuir por analogía con la arcilla de partida, curva BNa de la fig. 7, a -

la pérdida de agua interlaminar sorbida, según nos muestran los datos encontrados por absorción infrarroja y difracción de rayos X. En el intervalo 100-430°C, se observa una línea descendente, que parece estar relacionada con la pérdida de materia orgánica. Por los datos encontrados en el estudio de difracción de rayos X que aparecen registrados en la tabla XXVIII, se pueden observar espaciados suficientes para la presencia de complejos interlaminares hasta los 400°C en que los diagramas de rayos X muestran dos espaciados, de 9,7 Å y 15,2 Å. Estos espesores se pueden atribuir: el primero a porciones de área de arcilla entre cuyas láminas habrá materia organosilícica y el 2° a otras, en donde ésta ya se habrá eliminado, pero ambas regiones pertenecientes a un mismo cristal, lo que daría lugar a un material mixto formado por la presencia y ausencia de este complejo interlaminar, ya que a 450°C, no aparece más que un sólo espaciado de 9,7 Å. A partir de esta temperatura el espaciado registrado no es suficiente para la existencia del material interlaminar.

Los datos de la tabla XXVIII, parecen indicar, que la estabilidad térmica de los complejos obtenidos con esta arcilla se encuentra en este orden, según la temperatura a la que se haya sintetizado el complejo. $90^{\circ}\text{C} = 150^{\circ}\text{C} > t^{\text{a}} \text{ ambiente}$, ya que la permanencia de los espaciados $d(001)$ encontrados en la tabla, sigue este orden de disminución.

TABLA XXVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Wyoming + $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C .

TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	t^a ambiente	90°C				150°C	
		$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
90°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
100°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
130°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
150°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
200°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
250°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
300°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
350°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
400°C	17,0	7,5		16,6	7,1	16,0	6,5
	15,2-9,7	5,7-0,2		16,6	7,1	16,0	6,5
450°C	9,7	0,2		15,2-9,7	5,7-0,2	14,3-9,6	4,8-0,1
500°C	9,7	0,2		9,7	0,2	9,6	0,1
550°C	9,7	0,2		9,7	0,2	9,6	0,1
600°C	9,7	0,2		9,7	0,2	9,6	0,1

b) *Montmorillonita ácida.*

El complejo que resulta de la reacción de este silano con la montmorillonita ácida presenta un termograma de ATD que aparece en la curva H-2 de la fig. 24, en la que se observa un pico endotérmico alrededor de 100°C y una meseta exotérmica entre 350°C y 550°C y hacia los 620°C , muestra también otro efecto exotérmico.

Al observar la trayectoria de la curva de ATG, - obtenida con este material, se puede ver una pérdida gradual de masa. Así el primer efecto mencionado anteriormente, por analogía con la arcilla de partida, debe estar relacionada - con la posible pérdida de material organosilano en la superficie externa de la arcilla ya que el espectro infrarrojo - obtenido con el material calentado a esta temperatura muestra ausencia de bandas que acreditan la presencia del agua - sorbida. El segundo y tercer efecto citados anteriormente, - se consideran ocasionados por la pérdida de material alcosi-loxano que se hubiera formado en la reacción arcilla-silano, , ocasionado como consecuencia de la ruptura del enlace Si-C, ya que este enlace presenta gran resistencia a su ruptura - hasta los 500°C según menciona la bibliografía (121). Este efecto registrado a 620°C puede ser ocasionado por la pérdida de los grupos hidroxilos de la arcilla cuyo enlace estaría debilitado por el ataque ácido que ha sufrido la arcilla y que según se ha comentado en el apartado anterior produce la destrucción parcial de la red. El espaciado basal que re

gistra este material, al someter las muestras calentadas al análisis de difracción de rayos X, es de $9,5 \text{ \AA}$, para el intervalo de calentamiento entre los 70°C - 600°C .

c) *Montmorillonita níquel.*

Los termogramas obtenidos con el material que resulta en el tratamiento de la montmorillonita Ni^{+2} con dimetildiclorosilano, muestran en la curva de ATD un efecto endotérmico entre los 50°C - 150°C , y otros dos efectos exotérmicos hacia los 500°C y en el intervalo 550°C - 730°C para tomar la línea base cerca de los 800°C .

El primero se atribuye al agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla y el segundo a la pérdida de material organosilano, como se puede observar a través de los datos que muestra la tabla XXIX. También se llega a observar como la estabilidad térmica del material organosiloxano entre las láminas de la arcilla varía ligeramente con la temperatura utilizada en la síntesis, según se puede apreciar con los espaciados $d(001)$ obtenidos en el análisis de difracción de rayos X, cuyos datos aparecen representados en la tabla XXIX. De ella, se puede establecer la siguiente estabilidad térmica según la temperatura a que se hayan obtenido los materiales complejos. Se puede observar perfectamente este orden de estabilidad: $150^{\circ}\text{C} > 90^{\circ}\text{C} > \text{temperatura ambiente}$, de acuerdo con la permanencia del polímero en la región interlaminar de la arcilla observada en los estudios de absorción

TABLA 2

Relación de espaciados en Å obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Ni + $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
70°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
90°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
100°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
130°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
150°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
200°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
250°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
300°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
350°C	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
400°C	14,5-10,9	5,0-1,4	17,0	7,5	16,6	7,1
450°C	9,7	0,2	14,5-9,7	5,0-0,2	16,6	7,1
500°C	9,7	0,2	9,7	0,2	16,0	6,5
550°C	9,7	0,2	9,7	0,2	15,3-10,0	5,8-0,5
600°C	9,7	0,2	9,7	0,2	9,7	0,2

infrarroja y difracción de rayos X.

El efecto exotérmico entre los 550°C-730°C se considera que está relacionado con la deshidroxilación de la red.

d) Montmorillonita cobre.

En el termograma de ATD obtenida al calentar el material sintetizado al reaccionar esta arcilla con el diclorosilano indicado en la curva Cu-2 de la fig. 24, aparece un pico endotérmico hacia los 150°C y amplios efectos exotérmicos, hacia los 400°C, 500°C y 580°C.

La gráfica de ATG muestra una pérdida de masa entre los 100°C y 600°C.

Las curvas obtenidas con los materiales sintetizados en el tratamiento térmico a temperatura ambiente y -90°C, son similares a la que se está comentando correspondiente al material obtenido a 150°C.

Cuando se comparan los datos que aparecen en las curvas de ATD y ATG, se encuentra que las temperaturas mencionadas, en el estudio de la curva de ATD, son debidas a la pérdida de material interlaminar, el primero de agua sorbida entre las láminas de la arcilla y el segundo de materia organosilica por ruptura de los enlaces Si-C.

Al observar los datos de la tabla XXX, se puede ver como la estabilidad térmica del complejo interlaminar varía ligeramente con la temperatura de síntesis del complejo, ya que se aprecia el siguiente orden de estabilidad, según la temperatura a la que se ha sintetizado el complejo: $90^{\circ}\text{C} > 150^{\circ}\text{C} > \text{temperatura ambiente}$.

El material organosiloxano obtenido por tratamiento a 90°C y el sintetizado a 150°C permanece en el recinto interlaminar hasta los 500°C y en el material sintetizado a temperatura ambiente, esto se verifica hasta los 450°C , ya que a las temperaturas mencionadas aparecen distintas reflexiones que se pueden interpretar como una pérdida parcial del material interlaminar, justificado por que a temperaturas ligeramente superior e inferior, sólo aparecen difracciones atribuibles a un espaciado interlaminar único.

Por otra parte, se puede apreciar como la estabilidad térmica varía ligeramente con la temperatura de síntesis.

Se puede considerar que la estabilidad térmica, no está muy influenciada con el catión de cambio de la arcilla, ya que las temperaturas de descomposición de los complejos se encuentran muy próximas unas de otras.

TABLA XXX

Relación de espaciados en λ , obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Cu + $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	t ^a ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
70°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
90°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
100°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
130°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
150°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
200°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
250°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
300°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
350°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
400°C	15,5	6,0	17,2	7,7	17,0	7,5
450°C	4,0-9,8	4,5-0,3	17,2	7,7	17,0	7,5
500°C	9,7	0,2	17,0	7,5	17,0	7,5
550°C	9,7	0,2	16,8	7,3	16,5-9,7	7,0-0,2
600°C	9,6	0,1	15,2-9,7	5,7-0,2	9,6	0,1
650°C	9,6	0,1	9,7	0,2	9,6	0,1

Se puede observar que estos materiales sintetizados en el recinto interlaminar, presentan gran resistencia a la temperatura, según se aprecia en los datos obtenidos por difracción de rayos X, donde se observan espaciados uniformes hasta casi la desaparición del polímero; éste desaparece durante un intervalo de temperaturas muy corto. Esto puede ser debido a que el enlace Si-C (122) es muy resistente a la oxidación que además se encuentra fortalecido por la existencia del dipolo Si-O y puede llegar hasta los 500°C sin verificarse la ruptura.

III.2.4.- Propiedades de sorción de estos materiales complejos.

Con el propósito de realizar un estudio comparativo entre las propiedades de sorción que presentan las montmorillonitas homoiónicas utilizadas en la síntesis de estos complejos arcilla-silano, se procede al estudio de los complejos de sorción. Para ello, se utilizaron como sorbentes los materiales que resultan en el tratamiento de las montmorillonitas Wyoming, Cu^{+2} , Ni^{+2} y ácida con dimetildiclorosilano a las distintas temperaturas y utilizando el sorbato en fase líquida y en exceso, de la forma comentada en el apartado II.6.

a) *Sorción de hidrocarburo.*

En la tabla XXXI, se encuentran representados - los datos obtenidos en el estudio de las diferentes reflexiones 001 mediante difracción de rayos X con los complejos que resultan de la sorción de hidrocarburos cuando se emplean como sorbentes los materiales sintetizados en el tratamiento de las montmorillonitas Wyoming, en estado natural, y las saturados con los cationes Cu^{+2} y Ni^{+2} , después de reaccionar con el dimetil diclorosilano a 150°C .

En la sorción realizada con estos materiales sintetizados a temperatura ambiente, 90°C y 150°C , se observa - un comportamiento similar; por éso, únicamente se muestran los espaciados obtenidos al utilizar como sorbente los materiales sintetizados a 150°C .

Por otra parte, estos espaciados son bastante similares a los que se observa en el material utilizado como sorbente, aunque se aprecien pequeñas diferencias que hacen suponer que si el hidrocarburo se ha sorbido, se tiene que haber colocado en el espacio que queda libre entre moléculas del - polisiloxano interlaminar del material utilizado como sustrato en el tratamiento de sorción.

Cuando el hidrocarburo se evapora, al calentar el complejo en la estufa, a temperatura superior a la que presenta el punto de ebullición del sorbato utilizado, el sustrato vuelve a tomar el espaciados $d(001)$ inicial.

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos en la sorción de hidrocarburos al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con

$(CH_3)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA					
	Wyoming		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
Hexano	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
Ciclohexano	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5
Benceno	16,9	7,4	17,0	7,5	16,9	7,4
Tolueno	16,1	6,6	16,8	7,3	16,9	7,4
O-xileno	16,3	6,8	17,0	7,5	16,9	7,4
M-xileno	16,3	6,8	17,0	7,5	16,9	7,4
P-xileno	16,3	6,8	17,0	7,5	16,9	7,4
Mesitileno	16,3	6,8	16,9	7,4	17,3	7,8
Indano	16,3	6,8	17,0	7,5	17,3	7,8
Indeno	16,3	6,8	17,2	7,7	17,7	8,2
Sin sorción	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5

Se hicieron los espectros infrarrojos de estos materiales calentados y en ellos se registraron las mismas vibraciones que presenta el espectro del material utilizado como sorbente, por lo cual, se puede suponer, que estos hidrocarburos no desplazan el polímero interlaminar del sustrato y que las uniones de aquellos con la lámina de la arcilla son muy débiles.

Si comparamos los espaciados que presenta esta - tabla con los resultados encontrados en el cálculo teórico y que aparecen citados a la izquierda de cada modelo representado en las figs. 19 a y 19b, se puede indicar que todos los hidrocarburos saturados disponen de espaciado suficiente para colocar dos capas de moléculas dispuestas en posición paralela a la lámina del silicato entre moléculas del polímero siloxano. Cuando los hidrocarburos son aromáticos el espaciado es suficiente para situar sus moléculas en posición perpendicular a la lámina de la arcilla y también para situar dos capas de moléculas paralelas a las láminas de sustrato. Por ello, se observan consecuencias similares a las comentadas en el estudio de los complejos obtenidos con material sintetizado al tratar la arcilla con trimetilclorosilano.

Cuando el sustrato empleado es el material que resulta del tratamiento de la montmorillonita ácida con dimetildiclorosilano, la sorción de hidrocarburos muestra claramente la formación de unos complejos interlaminares cuyos

espaciados $d(001)$ obtenidos por difracción de rayos X, aparecen en la tabla XXXII. A la vista de estos datos, se observa que cuando el sustrato utilizado ha sido sintetizado a temperatura ambiente, la mayoría de los diagramas, muestran reflexiones claramente atribuibles a dos espaciados, uno de ellos aparece siempre a $9,7 \text{ \AA}$ y el otro muestra un valor que oscila entre $13,0-14,0 \text{ \AA}$. Si el sorbente se ha sintetizado bajo tratamiento térmico de 90°C , con todos los sorbatos aparece un sólo espaciado que suele coincidir con el espaciado mayor, registrado en los complejos anteriores. Cuando el tratamiento de síntesis se ha hecho a 150°C se observa un espaciado único que varía entre $16,3$ y $17,3 \text{ \AA}$.

Para obtener los datos de esta tabla, se han utilizado cuatro órdenes.

Los resultados comentados anteriormente, parece que cuando el sustrato se ha obtenido a temperatura ambiente, la sorción no era homogénea sino que había partes del sorbente en las que no se verificaba la sorción del hidrocarburo, de las que da cuenta el espaciado de $9,7 \text{ \AA}$. El otro dato, manifiesta un aumento de espaciado de $4,0-4,4 \text{ \AA}$ para el pentano, hexano y ciclohexano y de $4,0-6,0 \text{ \AA}$, en aquellos hidrocarburos que tienen núcleos aromáticos. Estos datos ponen de manifiesto que el hidrocarburo se encuentra en la región interlaminar, adoptando una posición paralela a las láminas del silicato. El indeno, con un espesor de $6,0 \text{ \AA}$

puede colocar su molécula formando un cierto ángulo con la lámina de la arcilla que no puede alcanzar un valor de 90° , según se observa en los datos que se indican en la fig. 19 b. Por otra parte, sus diagramas, muestran varias series - racionales que podrían indicar que la sorción de indeno es homogénea en toda la masa.

Cuando la temperatura a la que se ha sintetizado el sorbente es de 150°C , se observa en todos los casos una sorción uniforme. En los datos que se indican en esta tabla, se puede apreciar, un aumento considerable de espaciado. Cuando los hidrocarburos son saturados, (pentano, hexano y ciclohexano), el espesor disponible es suficiente para colocar dos capas de moléculas, adoptando una posición paralela a la lámina del silicato. Si los complejos están formados con hidrocarburos aromáticos, disponen de espaciado suficiente para situar dos capas de sorbato en posición perpendicular a la lámina, según se puede apreciar en la tabla XXXII, resultados que están de acuerdo con los datos que indica - Greene Kelly (50).

El indeno que dispone de $7,5 \text{ \AA}$ tiene suficiente - espaciado para colocar su molécula en posición perpendicular a la lámina y también dispone de espaciado suficiente, para - situar dos capas de moléculas, en posición paralela a la superficie basal de la arcilla. Estos complejos son poco estables, ya que desaparecen cuando se los deja secar a tempera-

TABLA XXXII

Relación de espaciados d(001) en Å obtenidos en la sorción de hidrocarburos al utilizar como sorbentes los materiales que resultan en el tratamiento de la montmorillonita ácida con $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

SUSTANCIA SORBIDA	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL SORBENTE					
	ta ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	Ad(001)	d(001)	Ad(001)	d(001)	Ad(001)
Pentano	13,9-9,7	4,4-0,2	13,9	4,4	17,3	7,8
Hexano	13,5-9,7	4,0-0,2	13,5	4,0	17,3	7,8
Ciclohexano	13,6-9,7	4,1-0,2	13,6	4,1	17,0	7,5
Benceno	14,0-9,7	4,5-0,2	14,0	4,5	17,0	7,5
Tolueno	13,5-9,7	4,0-0,2	13,5	4,0	16,5	7,0
O-xileno	13,5-9,7	4,0-0,2	13,5	4,0	17,3	7,8
M-xileno	13,5-9,7	4,0-0,2	13,5	4,0	17,0	7,5
P-xileno	14,0-9,7	4,5-0,2	14,0	4,0	17,6	8,1
Mesitileno	13,6-9,7	4,1-0,2	13,6	4,1	17,3	7,8
Indano	14,1-9,7	4,6-0,2	14,1	4,6	17,6	8,1
Indeno	15,5	6,0	15,5	6,0	17,6	8,1
Sin sorción	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

tura ambiente, puesto que el sustrato vuelve a tomar los $9,5 \text{ \AA}$ que tenía antes de verificar la sorción.

El estudio de estas sorciones nos puede indicar que se ha verificado una despolarización de la lámina, intensificada cuando la temperatura de síntesis aumenta, ya que el fenómeno de sorción se favorece en este sentido. Este efecto de sorción también se observa en los materiales sintetizados con trimetilclorosilano-montmorillonita ácida aunque no se observan vibraciones en las sorciones realizadas con los materiales sintetizados a las distintas temperaturas

b) Sorción de alcoholes.

En la sorción de alcoholes según muestra la tabla XXXIII donde se hallan indicados los espaciados $d(001)$ obtenidos en los complejos de sorción al utilizar como sorbentes alcoholes de cadena lineal, y como sorbato los mencionados en los complejos anteriores. Se han indicado solamente aquellos resultados obtenidos en las sorciones realizadas con los sustratos sintetizados a 150°C , ya que los espaciados encontrados con los sorbentes sintetizados a las otras temperaturas son similares a éstos. Se aprecian resultados bastante similares a los obtenidos cuando se utilizaron como sustratos los materiales resultantes de la reacción arcilla-trimetilclorosilano. Así, se pueden observar espaciados suficientes para formar dos capas de complejos de tipo alfa, dispuestas en contacto con la lámina de la arci-

TABLA XXXIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de alcoholes, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(CH_3)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Metanol	17,5	8,0	16,9	7,4	16,8	7,3	17,0	7,5
Etanol	17,5	8,0	16,6	7,1	16,8	7,3	17,0	7,5
Propanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,5	8,0	17,5	8,0
Butanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,6	8,1	18,0	8,5
Pentanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,6	8,1	18,0	8,5
Hexanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,6	8,1	18,0	8,5
Heptanol	17,5	8,0	17,6	8,1	17,6	8,1	18,0	8,5
Octanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,6	8,1	18,0	8,5
Nonanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,6	8,1	17,5	8,0
Decanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,3	7,8	17,5	8,0
Undecanol	17,0	7,5	17,6	8,1	17,3	7,8	17,5	8,0
Sin sorción	16,0	6,5	9,5	0,0	17,0	7,5	17,0	7,5

lla y adoptando una posición paralela a ella. En el caso - que los sustratos utilizados procedan de los materiales sintetizados con las montmorillonitas Wyoming, Cu^{+2} y Ni^{+2} , - el alcohol se colocará en el espacio que queda libre entre las moléculas del siloxano interlaminar del sorbente, ya - que al evaporar el sorbato, vuelve a tomar el espaciado observado inicialmente con la montmorillonita ácida. Se puede pensar, que la reacción verificada con el silano, ha hecho - disminuir la fuerza de interacción entre las láminas de la arcilla, y ello, permite la sorción de dos capas de alcohol, ya que la montmorillonita ácida utilizada inicialmente para la obtención del complejo arcilla-silano, sólo formaba complejos de sorción de una capa de alcohol a partir de las moléculas de tres átomos de carbono.

c) Sorción de cetonas.

Los complejos obtenidos en la sorción de cetonas registran los espaciados indicados en la tabla XXXIV, y parecen semejantes a los obtenidos con los alcoholes e incluso a los formados cuando se empleaba como sustrato el material obtenido en la síntesis arcilla-trimetilclorosilano. Así, se observan espaciados suficientes para colocar dos moléculas de cetona en posición paralela a la lámina de arcilla. Cuando el complejo se calienta a temperatura superior al punto de ebullición de la cetona sorbida, el sustrato - vuelve a tomar el mismo espaciado que tenía antes de la sorción, lo que hace pensar que las cetonas no desplazan el ma

TABLA XXXIY

Relación de espaciados d(001) en Å, obtenidos en la sorción de cetonas utilizando como sbr-
bentes los materiales que resultan del tratamiento de lamontmorillonita con $(CH_3)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
Acetona	18,0	8,5	17,7	8,2	17,0	7,5	17,3	7,8
Butilpropilcetona	17,9	8,4	17,7	8,2	17,0	7,5	17,3	7,8
3-Hexanona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,0	7,5	17,3	7,8
4-Heptanona	17,8	8,3	17,7	8,2	17,5	8,0	17,3	7,8
Butilmetilcetona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,5	8,0	17,2	7,7
Dietilcetona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,4	7,9	17,2	7,7
Metilpropilcetona	17,9	8,4	17,7	8,2	17,4	7,9	17,3	7,8
Dibutacetona	17,9	8,4	17,8	8,3	17,4	7,9	17,3	7,8
Hexilmetilcetona	18,0	8,5	17,8	8,3	17,5	8,0	17,3	7,8
Sin sorción	16,0	6,5	17,0	7,5	17,0	7,5	17,0	7,5

TABLA XXXI.

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de aminas, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(CH_3)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Hexilamina	27,5	18,0	26,2	16,7	26,9	17,4	26,6	17,1
Octilamina	32,2	22,7	31,0	21,5	32,5	23,0	31,1	22,4
Nonilamina	34,7	25,2	34,2	24,7	34,5	25,0	32,7	23,2
Decilamina	37,5	28,0	37,6	28,1	37,1	27,6	36,5	27,0
Undecilamina	38,8	29,3	38,3	39,2	39,2	29,7	38,9	29,4
Dodecilamina	42,2	32,7	43,0	33,5	42,0	32,5	42,0	32,5
Tetradecilamina	46,0	36,5	46,0	36,5	46,6	37,1	46,0	36,5
Pentadecilamina	49,2	39,7	49,0	39,5	49,1	39,6	49,3	39,8
Hexadecilamina	51,9	42,5	50,9	41,4	51,0	42,0	51,5	42,0
Heptadecilamina	53,0	43,5	53,5	44,0	52,8	43,3	52,7	43,2
Octadecilamina	54,2	44,7	55,5	46,0	53,3	43,8	53,8	44,3
Sin sorción	16,0	6,5	9,5	0,0	17,0	7,5	17,0	7,5

terial siloxano del recinto interlaminar. Al comparar los datos de esta tabla y los que aparecen en la tabla IX, se observan resultados muy similares, por lo que se puede interpretar en estos materiales, un comportamiento para la sorción de cetonas semejante al que presentan las arcillas homoiónicas.

d) Sorción de aminas.

En la sorción de aminas, según muestran los datos de la tabla XXXV, se observan espaciados muy parecidos a los que se obtienen cuando se utilizan las arcillas homoiónicas como sorbentes, ya que se forman complejos bilaminares del tipo beta, y el valor del ángulo que forma la cadena parafínica con la superficie de la arcilla, se desvía muy poco del que adoptaba con aquéllas. Sólo se observan pequeñas variaciones en los complejos obtenidos cuando el sustrato se había sintetizado con la montmorillonita ácida, lo que hace suponer que esté relacionada con la pérdida de grupos activos de la red.

III.3.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIFENILDICLOROSILANO.

Para poder dilucidar las posibles disposiciones que adopta el material interlaminar, así como los enlaces químicos y las transformaciones térmicas que caracterizan a estos complejos interlaminares, se han realizado los siguientes estudios:

III.3.1.- Difracción de rayos X.

En la tabla XXXVI se hallan registrados los resultados encontrados en el análisis de las diferentes reflexiones 001 mediante difracción de rayos X, de los complejos formados al tratar las distintas montmorillonitas con este silano. Según se aprecia en estos datos, aparece un aumento considerable de espaciado respecto al que tenía la arcilla de partida, lo que nos indica que entre las láminas del silicato se ha introducido sustancia organosilíca. Por otra parte, se sabe que este haluro de silicio es completamente inestable en presencia de agua ya que cuando se hallan en contacto agua y difenildiclorosilano, inmediatamente experimentan una reacción de hidrólisis, según se comentó en el apartado I.5.2. Al hidrolizarse este silano se forma difenil disilanol, que es inestable y se polimeriza mediante reacciones de condensación por la pérdida de moléculas de agua entre OH silanolicos, para formar polímeros cíclicos y lineales.

No es fácil controlar el grado de polimerización de estos compuestos en solución, ni tampoco la formación de polímeros cíclicos y lineales. Cuando la hidrólisis se verifica entre las láminas de la arcilla, se piensa que también se pueda verificar en forma similar a como lo hace en solución.

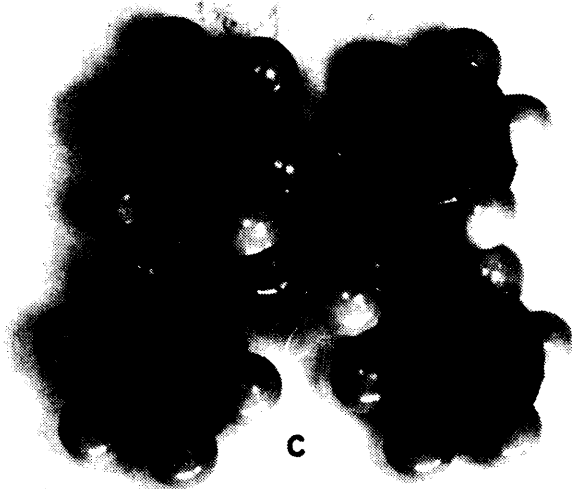
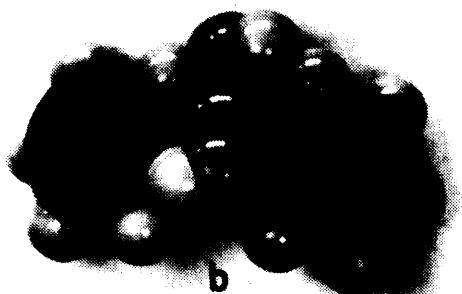
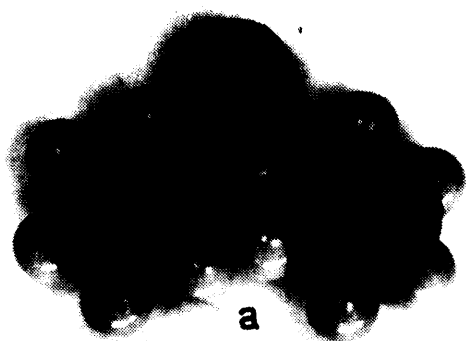


Fig. 26.- Modelos moleculares: a) Difenildiclorosilano; b) Difenildisilanol; c) Tetrafenildioxanodiol.

Por otra parte, las circunstancias especiales que concurren en la región interlamina de la arcilla y sobre todo el impedimento estérico que encuentran las formas cíclicas para su existencia en este recinto, hace pensar que las disposiciones que tomará el material interlamina se verán restringidas únicamente a unas cuentas estructuras de cadena lineal corta, según se detallará a continuación.

Mediante los parámetros que caracterizan estas moléculas según nos muestra la bibliografía (94), y con la ayuda de los modelos moleculares "catalin LTD", igual que se hizo para los complejos anteriores, empleando como escala $1 \text{ \AA} = 1 \text{ cm}$, se ha tratado de dar una idea de la posible orientación que adoptan las estructuras moleculares que pueden estar presentes entre las láminas del silicato, de acuerdo con el espaciado que disponen estos complejos según los datos obtenidos por difracción de rayos X, cuyos resultados se indican en la tabla XXXVI. En la fig. 27, aparecen las estructuras moleculares que resultan al proyectar estas moléculas (construidas con los espaciados encontrados en el cálculo teórico de los mismos, teniendo en cuenta los radios y ángulos que las caracterizan), en el plano normal y paralelo a la lámina de la arcilla. A la izquierda de estas configuraciones, se han representado los espaciados más próximos a estos calculados teóricamente, que fueron encontrados en los datos experimentales en este estudio de difracción de rayos X, según se citan en la tabla XXXVI.

TABLA XXXVI

Relación de espaciados en Å, obtenidos con los complejos que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homioónicas con $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA					
	t ^a ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
Montmorillonita Wyoming	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
Montmorillonita-H	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
Montmorillonita-Ni	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
Montmorillonita-Cu	15,9	6,4	17,5	8,0	14,0	4,5

SUSTANCIA INTERLAMINAR	dobs Å	dcal Å	PROYECCION	
			NORMAL AL PLANO BASAL	
$(C_6H_5)_2 Si(OH)_2$	8,0	8,5 8,0	a)	
	5,5	5,5 5,2	b)	
$OH (C_6H_5)_2 SiOSi(C_6H_5)_2 OH$	4,6 4,3	5,1 4,6	c)	
	5,5 6,4	6,3 5,9	d)	
	7,0 6,4	6,5 6,0	e)	
	8,0	8,5 8,0	f)	
	9,0	9,0 8,6	g)	

Fig. 27.- Configuraciones moleculares de las posibles disposiciones que adopta el material formado en la región interlamínar.

El material presente entre las láminas de la montmorillonita Wyoming, podría tomar la estructura de la figura c, donde parece que el espesor de 4,7 Å y 4,5 Å, es aproximadamente el que ocupa este compuesto disiloxano (difenildisiloxanodiol colocado en esta posición). Cuando los hidrógenos de los hidroxilos se encuentran parcialmente dentro de los huecos octaédricos de la red del silicato, la presencia entre las láminas de esta arcilla de cualquiera de las otras estructuras que aparecen en esta misma figura, no sería posible, ya que los espesores calculados teóricamente, sobrepasan bastante a estos encontrados experimentalmente.

Los mismos espaciados se observan en los materiales obtenidos al tratar este diclorosilano con la montmorillonita ácida, donde también se percibe un pequeño colapsamiento de 0,2 Å en las muestras sintetizadas a 90°C y 150°C.

Por otra parte, en los datos que aparecen en la tabla para la montmorillonita Ni^{+2} , se aprecian espaciados de 7,0 Å, 9,0 Å y 5,5 Å, que estarían de acuerdo con la disposición adoptada en las figs. 27 e, g, d y b. El material que ocupa el espacio interlaminar de la montmorillonita Ni^{+2} cuando ha sido obtenido a 90°C podría tomar junto con esta disposición adoptada en la fig. 27 g, la de dos capas de disiloxano en posición paralela a la lámina de la arcilla de acuerdo con la disposición de la fig. 27 c, comentada con

la montmorillonita Wyoming y ácida pero en doble capa.

El material presente entre las Láminas de la - montmorillonita Cu^{+2} , de acuerdo con los datos de espaciado encontrados en el análisis por difracción de rayos X, - podría presentar las disposiciones de las figs. 27 d, e, f, a y c, según se puede observar por los espesores de las mismas, obtenidos en el cálculo teórico. El complejo sintetizado a temperatura ambiente, tiene un espesor de $6,4 \text{ \AA}$ y ello hace pensar que la disposición de las figs. e y d, podría - justificar este espaciado. Cuando el complejo se sintetiza a 90°C , presenta un espesor de $8,0 \text{ \AA}$ por lo que podría tomar las estructuras que indican las figs. 27 f y 26 a con los hidrógenos de los grupos silanoles y núcleos bencénicos, parcialmente introducidos en los huecos octaédricos. El complejo obtenido a 150°C , presenta un espaciado interlaminar de $4,5 \text{ \AA}$, por lo que cabe pensar en la disposición de la - fig. 27 c, con los hidrógenos silanoles parcialmente colapsados en los huecos octaédricos.

Los datos comentados anteriormente, parecen predecir, que no se han formado moléculas cíclicas, ya que para su presencia serían necesarios espaciados mayores que los - registrados, del orden de $10,0 \text{ \AA}$, y los espesores encontrados, no se aproximan a este dato. Es posible que dadas las - condiciones del espacio en que se alojan estos materiales, las cadenas de siloxano sean de pequeña longitud, no muy -

superiores a las dibujadas en esta figura 27 y por otra parte, la voluminosidad de los monómeros no facilitará la condensación entre los grupos Si-OH para formar polímeros de cadena más larga.

Por los resultados encontrados en los difractogramas orientados que se han hecho, podemos observar difracciones que parecen corresponder a las estructuras mencionadas anteriormente. A veces, no se encuentra una disposición homogénea de la sustancia interlaminar, ya que se observan espaciados suficientes para situar dos o más estructuras moleculares, cuyos espesores se encuentran muy próximos, según se ha comentado anteriormente.

En los complejos obtenidos con las montmorillonitas Cu^{+2} y Ni^{+2} , se observa una disminución de espaciado, cuando el tratamiento térmico utilizado en la síntesis del complejo es de 150°C , según se puede observar en la tabla XXXVI, este efecto se acusa particularmente cuando los cationes de cambio son Cu^{+2} , para el que el complejo presenta el mismo espaciado que con las montmorillonitas Wyoming y ácida.

Cuando se observan los espaciados registrados en el análisis de las reflexiones 001 mediante el estudio de difracción de rayos X, en el que se han utilizado los materiales sintetizados con la arcilla calentada a 120°C durante un día y mantenida en un desecador con pentóxido de fós

foro durante otro día, se obtienen espaciados basales muy próximos a los registrados con las montmorillonitas homonómicas utilizadas como sustrato, según se indica en la tabla XXXVII. Esto hace pensar, que en la región interlaminar de la arcilla, no se ha introducido el material organosilano. Por esto, se cree, que en el espacio interlaminar de la montmorillonita sólo ocurre la condensación del diclorosilano, cuando entre las láminas existe agua sorbida, que se pueda utilizar para verificar la reacción de hidrólisis mencionada, previa a la policondensación para formar el complejo interlaminar.

Parece que el agua de la atmósfera que se haya podido condensar al cerrar la botella, cuando se introduce en aire líquido no ha tenido acceso a la montmorillonita, puesto que habrá sido destruida por el reactivo que permanecía sobrenadante con el silicato y por eso, no ha tenido posibilidad de ponerse en contacto con la arcilla, por lo que no se ha podido verificar la reacción de hidrólisis entre las láminas del silicato.

Se realizó la hidrólisis del difenildiclorosilano con exceso de agua, en la que se obtuvieron varios productos sólidos. Luego se disolvieron éstos en acetona caliente, y se trataron las distintas montmorillonitas con esta disolución durante siete días a temperatura ambiente. Se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos X de los materia

TABLA XXXVII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y homioónicas después de secadas a 120°C y mantenidas con P_2O_5 , luego tratadas con $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a distintas temperaturas.

	TEMPERATURA UTILIZADA					
	ta ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
MONTMORILLONITA UTILIZADA						
Montmorillonita Wyoming	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
Montmorillonita-H	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
Montmorillonita-Ni	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5
Montmorillonita-Cu	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5

TABLA XXXVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan en el tratamiento de las montmorillonitas homioónicas con los reactivos resultantes en la hidrólisis del $(C_6H_5)_2SiCl_2$ disueltos en acetona y luego secados a temperatura ambiente, y a $70^\circ C$

	TEMPERATURA UTILIZADA AL SECAR LA MUESTRA			
	t^a ambiente		$70^\circ C$	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
MONTMORILLONITA UTILIZADA				
Montmorillonita Wyoming	13,3	3,8	11,8	2,3
Montmorillonita-H	13,6	4,1	11,9	2,4
Montmorillonita-Cu	13,5	4,0	12,2	2,7
Montmorillonita-Ni	14,0	4,5	13,0	3,5

les resultantes y los resultados se citan en la tabla XXXVIII.

Después de realizar este tratamiento, se calentaron estos materiales en una estufa a 70°C durante veinticuatro horas, para eliminar la posible acetona que hubiera sorbida en la región interlaminar de la arcilla y con los materiales resultantes después de este calentamiento, se obtuvieron los diagramas de difracción de rayos X en los que se pueden apreciar reflexiones 001 atribuibles a espaciados basales, - muy similares a los que tenían las montmorillonitas de partida, como se indica en la tabla XXXVIII, por esta razón, se puede pensar que el material que ocupaba el espacio interlaminar de la arcilla después de la sorción era acetona, ya - que al someterlo a calentamiento, éste se elimina del recinto interlaminar. Esto puede indicar, que ninguno de los polímeros que se forman en la hidrólisis del diclorosilano, se ha introducido entre las láminas de la arcilla, y además el proceso se realiza solamente a través de la introducción de un compuesto más polar, con la posterior reacción - de hidrólisis en la región interlaminar, fenómeno similar al comentado con los otros clorosilanos.

III.3.2.- Espectros infrarrojos.

Siguiendo la misma pauta que con los complejos anteriores, se procede a realizar con estos materiales, un estudio por espectroscopía infrarroja, a fin de poder determinar las vibraciones más características de los mismos y

TABLA XXXIX

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción infrarroja de los complejos montmorillonita-difenildiclorosilano, en cm^{-1} .

Sust. estud.	$\delta^1(\text{ring})$	$\nu(\text{Si-O-Si})$	$\gamma(\text{=CH})$	$\nu\text{Si-O}$	$\beta(\text{=CH})$	$\nu\text{Si-C}$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	$\nu(\text{=CH})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{Si-OH})$	$\nu(\text{OH})_{\text{red}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	648-740				1132-1104	1430	1592		3000-3070			
Mont-Wyoming	695	717	737		1128	1427	1588	1616	3000-3070	3335		3620
Mont-H	695	717	737	775-795	1128	1427	1588	1615	3000-3070	3260		3620
Mont-Ni	695	717	740		1130	1427	1590	1614	3000-3070	3400	3500	3620
Mont-Cu	695	717	737		1130	1427	1590		3000-3070	3380	3470	3620

las posibles transformaciones que hayan ocurrido después - de la reacción.

a) Montmorillonita Wyoming.

En el espectro infrarrojo obtenido con este material se pueden observar las bandas correspondientes a la montmorillonita de partida según nos muestra la fig. 28 A y otras nuevas que se atribuyen a la presencia del material interlaminar.

Comparando las vibraciones que aparecen en estos espectros, con las encontradas por Richard y Thompson (115) para los productos procedentes de la hidrólisis del difenil-diclorosilano, se aprecia una semejanza considerable en las frecuencias registradas con el material obtenido por tratamiento de la montmorillonita Wyoming con este reactivo.

Las frecuencias que se observan en el complejo - sintetizado con tratamiento térmico a temperatura ambiente aparecen registradas en la tabla XXXIX y fig. 28 A. En éstas, se aprecian bandas a 695 y 738 cm^{-1} ocasionadas por las vibraciones de flexión CH fuera del plano del anillo aromático. La banda que aparece a 717 cm^{-1} , según los datos encontrados por Voronkov M.G. (114) representa una vibración paralela de tensión del enlace Si-O ocasionada por estructuras del tipo disiloxano. La vibración que se observa a 1128 cm^{-1} está relacionada con la tensión del enlace Si-C,

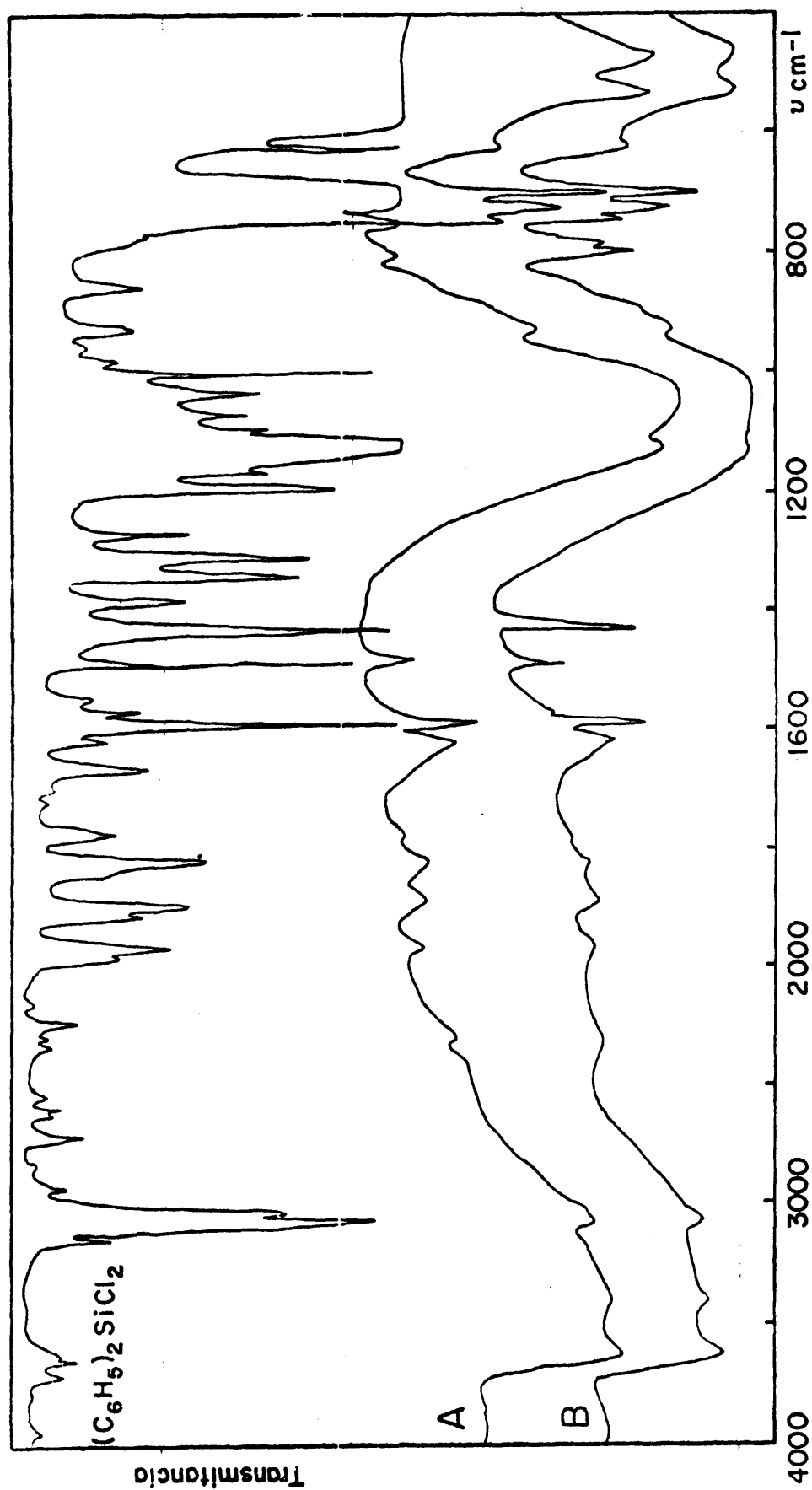


Fig. 28.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con difenildiclorosilano: A) Mont. Wyoming; B) Mont. ácida.

según nos muestran Richards y Thompson (115). (A esta frecuencia también aparecen las vibraciones de flexión C-H en el plano). Una fuerte banda se presenta a 1427 cm^{-1} también atribuida al enlace Si-C de los fenilos (115) (123). Comparando la intensidad de la banda que presenta el material complejo con la que se observa en el espectro del difenildiclorosilano y que aparece a 1588 cm^{-1} correspondiente a la tensión del enlace C=C en el plano del anillo aromático (124), se muestra muy disminuida en intensidad respecto a la registrada por el diclorosilano de partida, y ligeramente desplazada 4 cm^{-1} hacia la región de frecuencias más bajas. La vibración de deformación del agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla aparece en el complejo a 1616 cm^{-1} desplazada 16 cm^{-1} , hacia la región de frecuencias más bajas y disminuida en intensidad. Entre 3000 y 3070 cm^{-1} , se observa el triplete de la tensión del enlace C-H de los anillos aromáticos. En la zona de tensiones aparece a 3335 cm^{-1} una banda que podría ser ocasionada por la tensión de los distintos tipos de OH, procedentes del agua interlaminar y de los Si-OH del material interlaminar formado, enlazado mediante enlace de hidrógeno al agua interlaminar sorbida (que si estarían libres aparecerían a 3690 cm^{-1} (120).

Para asegurar la procedencia de esta banda se procedió a deshalojar el agua interlaminar de la arcilla calentando el complejo a 150°C durante un día y sometiendo-

lo a vacío veinticuatro horas con pentóxido de fósforo. Con el material obtenido después de este tratamiento, se registra un espectro en el que desaparece la banda de deformación del agua. En la zona de tensiones aparece una banda a 3500 cm^{-1} , que mantiene la misma intensidad que la banda mencionada antes a 3335 cm^{-1} . El resto del espectro es muy similar al obtenido con el complejo hidratado. Esto hace suponer que esta nueva banda pueda ser ocasionada por los enlaces Si-OH enlazados al posible agua que permanece entre las láminas.

En los espectros registrados con los materiales sintetizados a 90°C y 150°C , no se observan variaciones considerables, respecto al comentado, obtenido con el complejo sintetizado a temperatura ambiente. Solamente aparece una mayor intensidad en las bandas ocasionadas por el agua sorbida en el recinto interlaminar, por lo cual, no se procede a su comentario.

Estos datos, junto con los obtenidos por difracción de rayos X, inclinan a pensar, que entre las láminas del silicato se ha verificado la reacción de hidrólisis comentada en el apartado I.5.2. Por otra parte, como los datos de infrarrojo muestran evidencia clara de la presencia de agua interlaminar en la arcilla, y conociendo la inestabilidad de este clorosilano con la misma, parece lógico pensar en esta reacción de hidrólisis mencionada anteriormente. Por otra parte, la biblio

grafía consultada no ofrece datos claros para identificar la longitud del polímero siloxano intercapa pero las frecuencias registradas en los espectros infrarrojos, parecen más próximos a las que presenta el $\text{OHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$, según nos muestran los resultados de Richard y Thompson (115)

b) Montmorillonita ácida.

Las vibraciones registradas en el espectro obtenido al reaccionar este difenildiclorosilano con esta montmorillonita se encuentran anotadas en la tabla XXXIX, en ella se aprecian frecuencias semejantes a las comentadas en el complejo anterior. Se observa un doblete que no aparece en el complejo formado con la montmorillonita Wyoming, éste se sitúa a 775 y 795 cm^{-1} que también se encuentra presente en el registrado con la montmorillonita ácida cuando ha sido tratada con ácido clorhídrico 1N , como se puede observar en la fig. 28A. Este doblete que muestra esta figura, sigue apareciendo cuando esta arcilla es acidificada con el ácido de concentración 1N , se trata con el dihalogenosilano. Como se puede observar en la figura, también el agua sorbida en el espacio interlaminar de esta arcilla muestra su presencia.

Esto induce a pensar que este ácido clorhídrico desprendido en la reacción de hidrólisis arcilla-silano, ha atacado la superficie del silicato destruyendo parcialmente

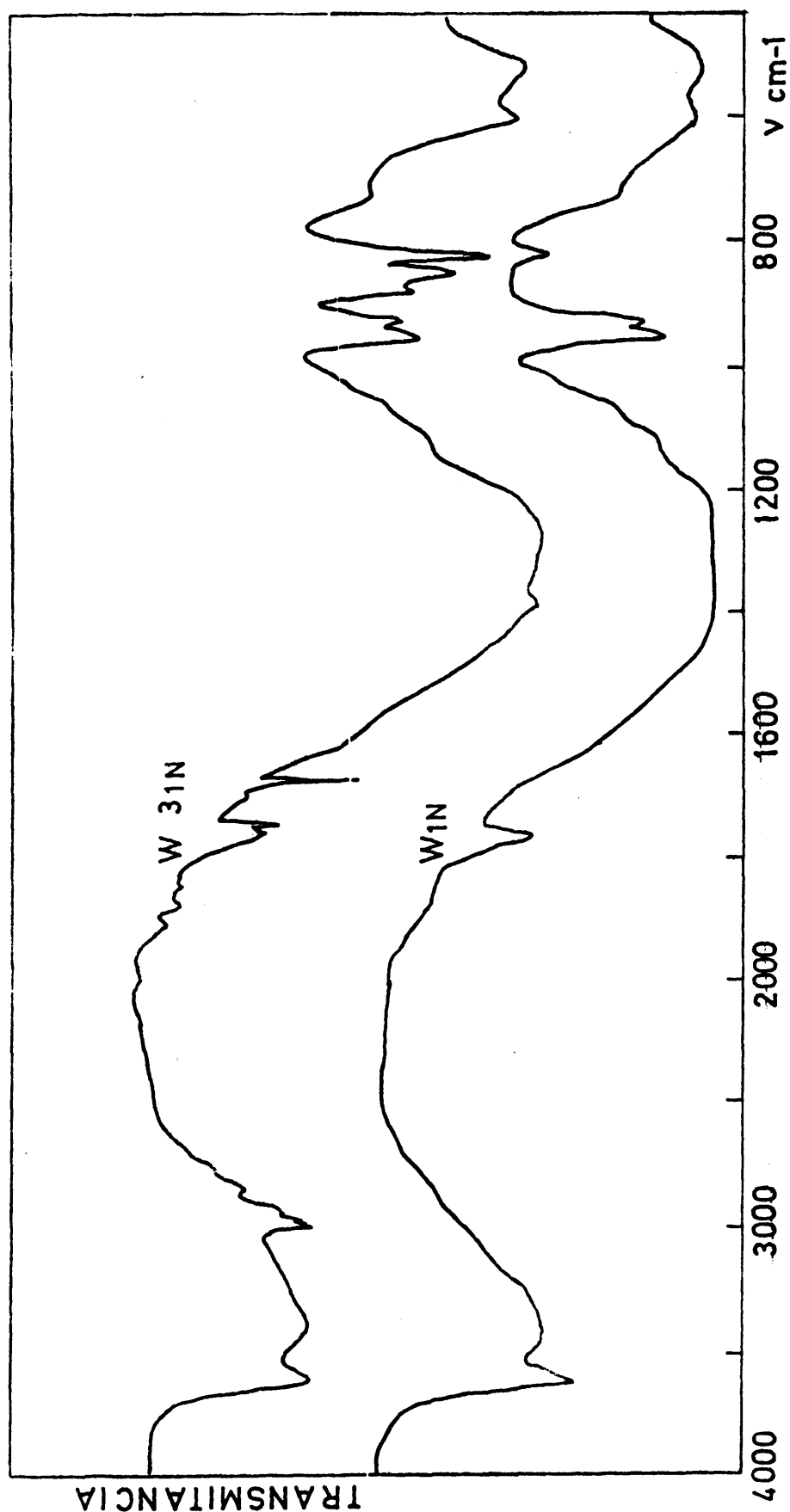


Fig. 28.A.- Espectros IR: W 1N) Montmorillonita Wyoming acidificada con ácido clorhídrico
1 N; W 3-1N) Mont-W 1N tratada con difenildiclorosilano.

la superficie de la montmorillonita, tal como lo hiciera - el ácido clorhídrico de concentración 1N, transformando par te de la lámina de arcilla en SiO_2 , fenómeno que podría es tar favorecida por el ataque ácido que se hizo inicialmente a la arcilla, para obtenerla ácida, ya que en los material es sintetizados con las otras arcillas, este doblete no - aparece. Además es muy similar al que aparece en el espectro del SiO_2 cristalizado en forma de cuarzo (116).

Dada la voluminosidad del difenilsilanol formado por la hidrólisis del haluro, parece que la formación de un enlace covalente del tipo siloxano con los OH de la capa octaédrica de la arcilla, como se piensa ocurre en los complej os obtenidos con los metilclorosilanos, quienes formaban - derivados metilados de la arcilla, para que se verifiquen - con este reactivo, resulta bastante más difícil, ya que encon traría mayor impedimento estérico y como en este material aparece también la vibración a 715 cm^{-1} , que los autores (114) atribuyen a enlaces del tipo disiloxano, el material interlami nar puede ser igual que el comentado en la montmorillonita Wyoming. Además, el espectro que presenta este material, a - excepción del doblete mencionado es muy similar, al obtenido en el complejo sintetizado con la arcilla Wyoming, como ya se ha comentado.

Los espectros registrados con los complej os sintetizados a 90°C y 150°C presentan bandas muy similares al es pectro comentado anteriormente.

c) *Montmorillonita níquel.*

Las características encontradas en el espectro registrado con este material, que resulta al tratar este clorosilano con la montmorillonita níquel a temperatura ambiente, son muy similares a las observadas en el material obtenido con la montmorillonita Wyoming. La banda de deformación del agua sorbida aparece desplazada 16 cm^{-1} hacia frecuencias más bajas y su intensidad disminuye, hasta casi desaparecer. Cuando el material ha sido tratado a 90°C , en la zona de tensiones se observa una vibración a 3500 cm^{-1} , atribuible a los OH silanolicos del complejo interlaminar (120), interaccionados mediante enlaces de hidrógeno al agua sorbida entre las láminas de la arcilla. Se da la circunstancia que la desaparición de la banda que muestra la presencia del agua sorbida en el espacio interlaminar, ocurre justamente a la temperatura de 90°C , en la que por difracción de rayos X aparecía mayor espaciado interlaminar, suficiente para colocar dos capas de complejo, en posición paralela a la lámina de arcilla, lo que podría justificar una mayor cantidad de agua gastada en la reacción interlaminar. En el espectro registrado con el material sintetizado a 150°C , la banda de tensión y deformación aparece a la misma frecuencia que en los mencionados anteriormente.

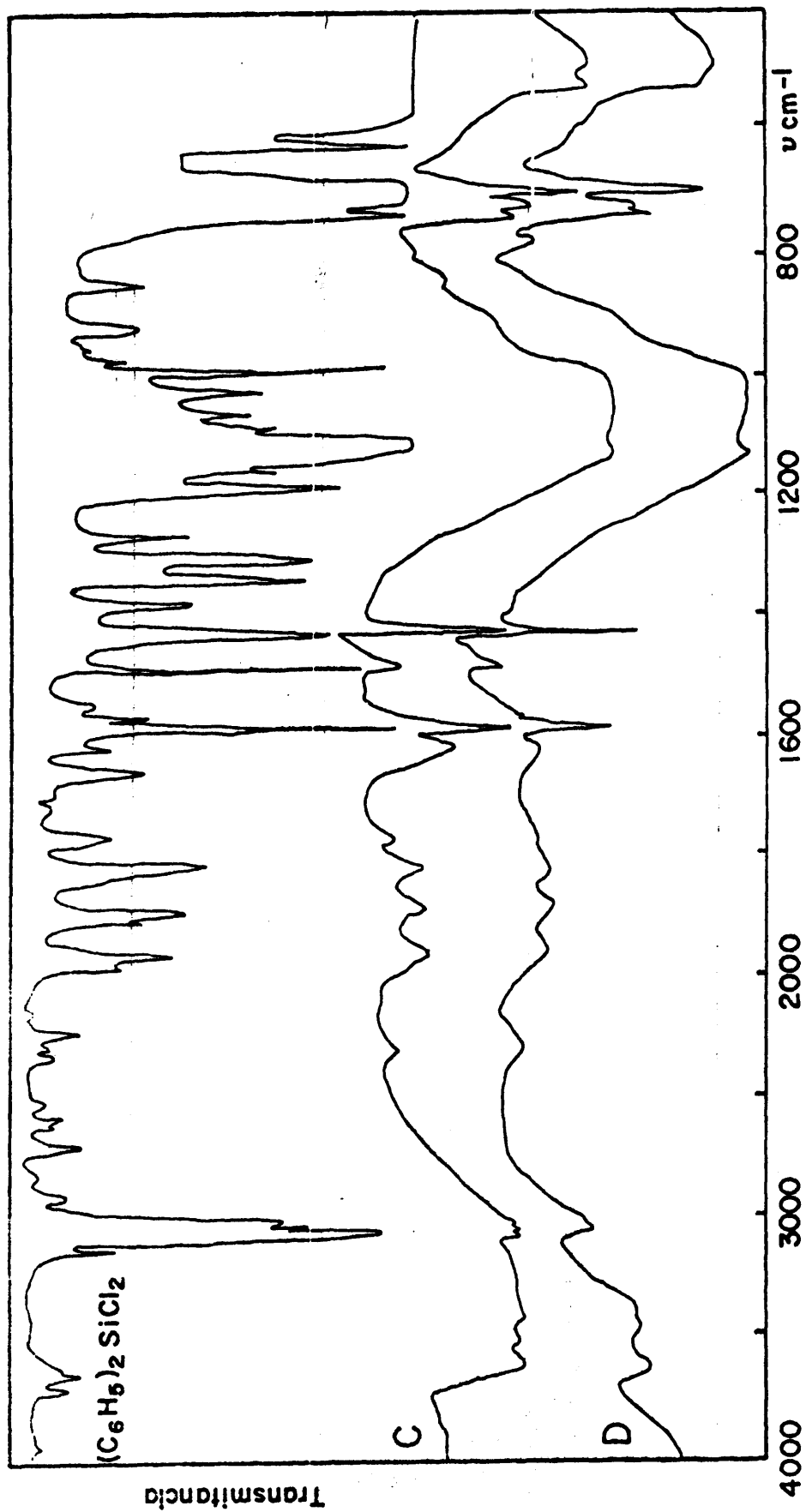


Fig. 29.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita con difenil-diclorosilano: C) Mont. Ni; D) Mont. Cu.

d) *Montmorillonita* cobre.

Las mismas características comentadas en el mate rial anterior, se pueden observar en este complejo, donde - también se da la circunstancia que la banda de deformación del agua, se encuentra ausente cuando el tratamiento térmico utilizado en la síntesis ha sido a 90°C y coincide igualmente con un aumento de espaciado del material interlaminar, por lo que se podría entender una conclusión muy similar a la mencionada en el complejo de la arcilla anterior.

Por los datos registrados en los espectros infrarrojos de estos materiales, parece que en el espacio interla minar, se ha verificado una reacción de hidrólisis según se - hacía mención al interpretar los datos obtenidos en el estudio de difracción de rayos X y la presencia del agua interla minar puede acreditar que el difenildiclorosilano ha sufrido una descomposición según la reacción comentada en I.5.2.

En las bandas registradas, no se observa influencia del catión de cambio en el proceso de formación del complejo, únicamente aparece mayor espaciado interlaminar cuando los cationes de cambio proceden de metales de transición y la reacción se verifica a 90°C pero como ya se comentó también, podría ser ocasionado por un cambio de orientación de los fenilos.

Con la montmorillonita ácida se observa una banda que no aparecen en los materiales sintetizados con las otras arcillas lo que posiblemente sea ocasionado por una alteración de la red del silicato.

Cuando se estudian los espectros de las muestras obtenidas al tratar la arcilla previamente calentada a 120°C y mantenida a vacío con pentóxido de fósforo, no se observan las vibraciones que acreditan la presencia del material interlaminar. Ese mismo resultado se encuentra también al estudiar los espectros de los materiales que resultan después de tratar las diferentes arcillas con los productos de la hidrólisis de este silano disueltos en acetona y calentados a 70°C para eliminar la posible acetona sorbida entre las láminas de la arcilla ya que los espectros de estos materiales, son idénticos a los registrados con las montmorillonitas homoiónicas utilizadas en la síntesis.

Según nos muestra la bibliografía, no aparecen datos para determinar la longitud del polímero resultante de la hidrólisis. Parece que de acuerdo con la cinética de estas reacciones (81), el tamaño de la cadena no es homogéneo, sino que se encuentra una mezcla de productos similares con distinta longitud de cadena y por ello, se piensa que se puede haber formado $\text{OHSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_x\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ donde x podría tener valores distintos, pero las bandas registradas parece que se acercan más al espectro del $\text{OH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si-O-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

III.4.3.- Análisis térmico.

Se ha realizado un estudio del comportamiento térmico de estos materiales, sometiendo las muestras a sucesivas elevaciones de temperatura en el intervalo 50°C-800°C, en atmósfera de aire.

Los termogramas obtenidos con estos complejos son muy semejantes, cuando se trata de materiales sintetizados con la misma montmorillonita, cualquiera que sea la temperatura empleada en su síntesis. Por ello, únicamente se han elegido las curvas de los materiales sintetizados a temperatura ambiente, cuyas gráficas se encuentran en las figs. 30 y 31 y por éso, no se procede al comentario de los diagramas térmicos de los materiales sintetizados a 90°C y 150°C ya que no ofrece particularidades especialmente mencionables.

Como se hizo en los complejos anteriores, se ha verificado un estudio paralelo por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja con objeto de complementar los resultados encontrados en los termogramas.

Seguidamente se procede a realizar un comentario sobre las particularidades registradas en las curvas térmicas, obtenidas con los complejos sintetizados con las distintas montmorillonitas y el difenildiclorosilano.

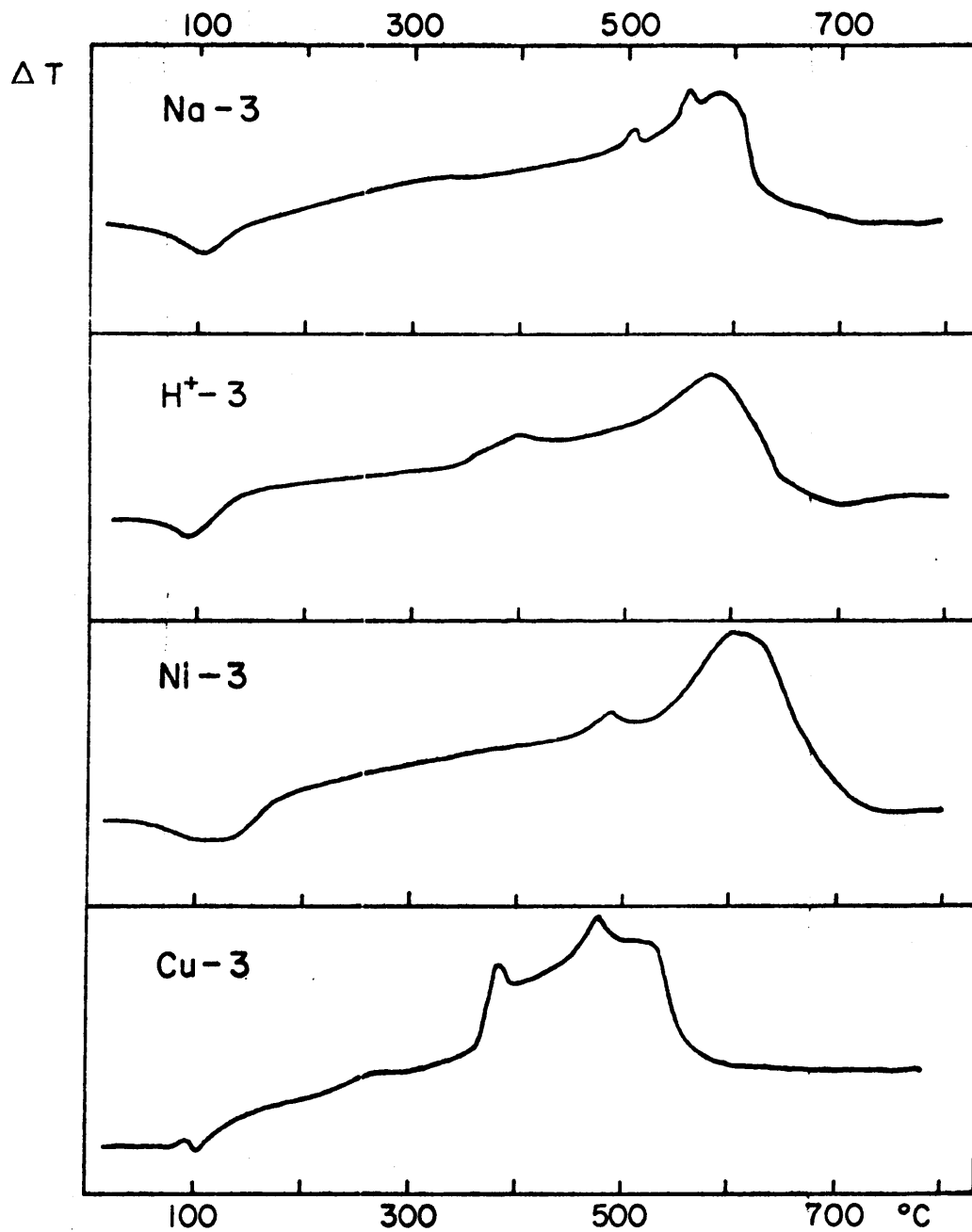


Fig. 30.- Diagramas de ATD obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con difenildiclorosilano: BNa-3) Mont. Wyoming; H⁺-3) Mont. ácida; Ni-3) Mont. Ni; Cu-3) Mont. Cu.

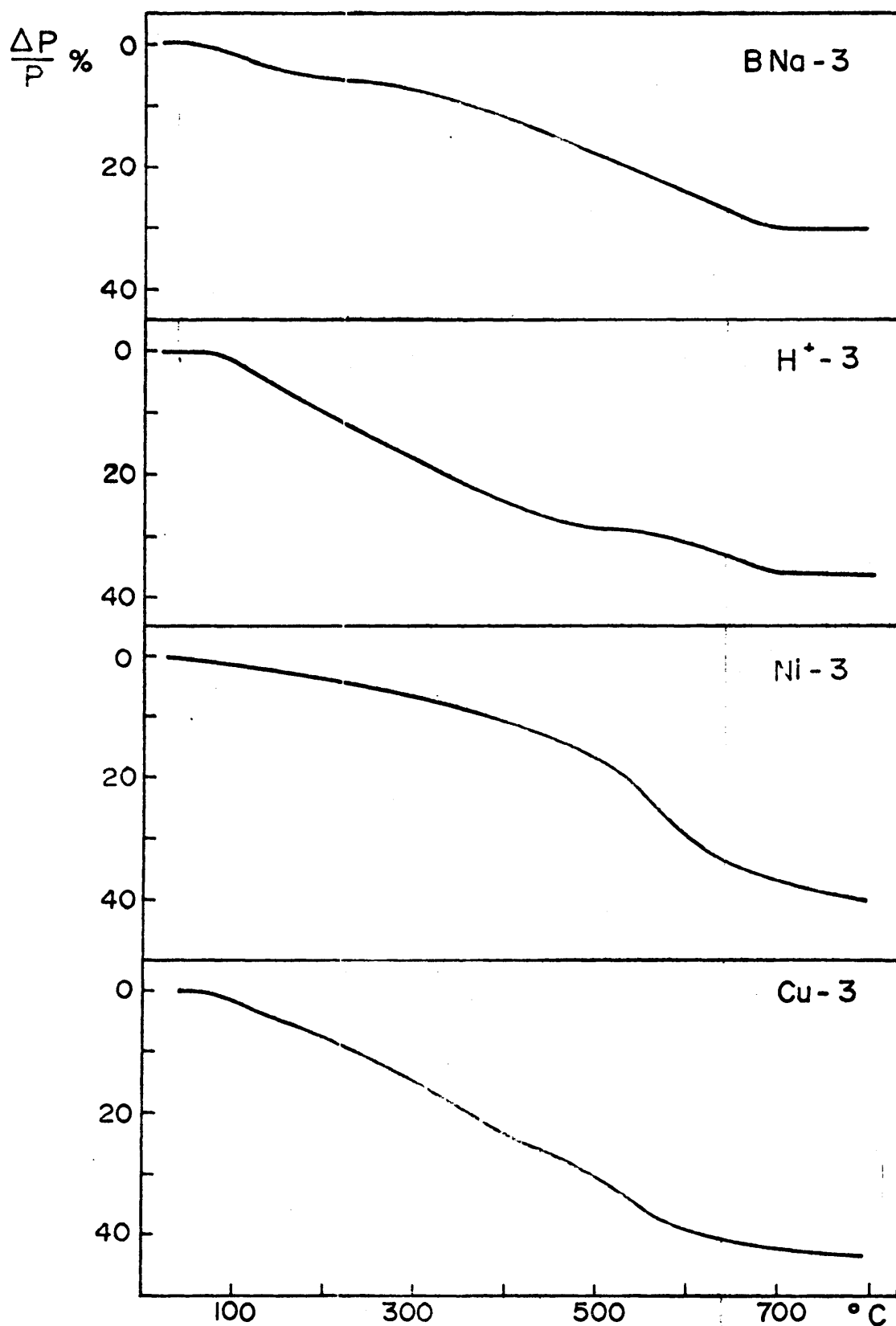


Fig. 31.- Diagramas de ATG obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con difenildiclorosilano: BNa-3) Mont. Wyoming; H⁺-3) Mont. ácida; Ni-3) Mont. Ni; Cu-3) Mont. Cu.

a) *Montmorillonita Wyoming.*

En el diagrama de ATD que presenta el material sintetizado con esta arcilla, según nos muestra la curva Na3 de la fig. 30, se observa un efecto endotérmico a 150°C y otros dos también exotérmicos en la zona 500°C-630°C, registrados a 510°C y otro de mayor área entre 550°C-630°C, para seguir luego una línea horizontal.

Por otra parte, si se estudia la curva de ATG, - se aprecia una pérdida constante de peso entre los 100°C y 720°C en la que hay zonas donde este efecto se muestra con mayor intensidad, según se aprecia en los intervalos de - 100-150°C y 340°C-720°C.

Cuando se observan los datos registrados en el es tudio que se ha hecho por difracción de rayos X de estos materiales calentados a distintas temperaturas, se puede apre ciar que hasta los 450°C-500°C, el espaciado d(001) que se indica en la tabla XL, es suficiente para la existencia del polímero interlaminar, y estas pequeñas diferencias de temperaturas 350°C-500°C podrían estar relacionadas con una ligera pérdida parcial del material interlaminar, ya que a 500°C el complejo interlaminar desaparece, consecuencias que también se podrían concluir de las frecuencias que se observan en los espectros infrarrojos obtenidos con estos materia les calentados a las temperaturas mencionadas.

TABLA XL

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Wyoming + $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
70°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
90°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
100°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
130°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
150°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
200°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
250°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
300°C	14,2	4,7	13,8	4,3	12,8	3,3
350°C	14,2	4,7	12,8	3,3	11,0	1,5
400°C	14,0	4,5	11,0	1,5	10,0	0,5
450°C	13,6	4,1	9,5	0,0	9,5	0,0
500°C	12,0	2,5	9,5	0,0	9,5	0,0
550°C	10,0	0,5	9,5	0,0	9,5	0,0
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

Por ello, se piensa que el primer efecto endotérmico es ocasionado por la pérdida del agua sorbida en el espacio interlaminar y posiblemente también algo de material organosilícico en forma de difenildisilanol, formado en la reacción de hidrólisis.

Los efectos exotérmicos, podrían estar relacionados con la pérdida de los grupos fenilos ocasionados por la ruptura del enlace Si-C, consecuencia que estaría de acuerdo con los datos mostrados por Rochow (82), quien manifiesta - que los grupos fenilos pueden resistir hasta 500°C en atmósfera de oxígeno.

Por otra parte, según Andrianov (121), la oxidación térmica de los poliorganosiloxanos suministra un contenido de polímero del tipo $(\text{SiO}_2)_x$ donde cada silicio está rodeado de cuatro oxígenos, al oxidarse completamente el compuesto, formando una estructura plana del tipo representado en la fig. 32 y estos enlaces según Rochow (82) se abren a

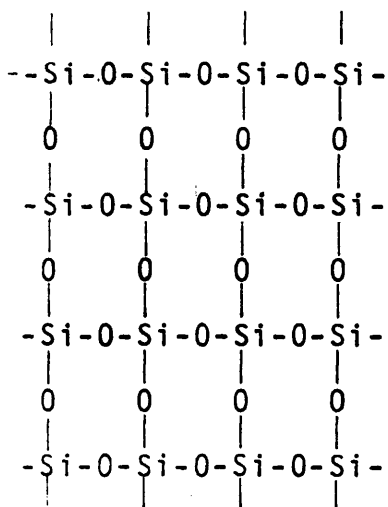


Fig.32.

600°C en ausencia de oxígeno, de lo - que vendría a dar cuenta la temperatura del pico mencionado en último término, que también se puede atribuir a la pérdida de los hidroxilos estructurales, según se comentó en el estudio térmico de las muestras homoiónicas. Pero dadas las condiciones existentes entre

las láminas de la arcilla posiblemente el SiO_2 formado, no haya tomado esta estructura plana.

Al observar la tabla XL, donde se indican los resultados encontrados para las diferentes difracciones 001 del material calentado a las temperaturas mencionadas, se puede apreciar una menor estabilidad térmica del complejo situado entre las láminas de la arcilla, en los materiales obtenidos con tratamiento térmico de 90°C y 150°C , ya que en el material sintetizado a 90°C aparece un espaciado interlaminar de $11,0 \text{ \AA}$ cuando éste se ha calentado a 400°C y en las muestras sintetizadas a 150°C este fenómeno se observa a 350°C . Este espaciado es ya muy pequeño para la existencia del polímero interlaminar, por lo que se puede pensar, que a esta temperatura, el material organosiloxano se ha eliminado de este recinto.

Se puede observar como la estabilidad térmica del complejo interlaminar varía ligeramente con la temperatura a la que se haya sintetizado el material y se ha experimentado que su permanencia entre las láminas de la arcilla, sigue este orden:

temperatura ambiente > 90°C > 150°C

b) *Montmorillonita ácida.*

Efectos similares a los comentados anteriormente para el complejo sintetizado con la montmorillonita Wyoming, se pueden observar en el material obtenido al tratar

Tabla XLI

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por eltratamiento de la montmorillonita ácida + $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
90°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
100°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
130°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
150°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
200°C	14,2	4,7	14,0	4,5	14,0	4,5
250°C	14,2	4,7	14,0	4,5	13,2	3,7
300°C	14,2	4,7	13,2	3,7	12,0	2,5
350°C	13,0	3,5	12,0	2,5	11,0	1,5
400°C	12,0	2,5	11,0	1,5	9,5	0,0
450°C	11,0	1,5	9,5	0,0	9,5	0,0
500°C	11,0	1,5	9,5	0,0	9,5	0,0
550°C	10,0	0,5	9,5	0,0	9,5	0,0
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

la montmorillonita ácida con el mismo diclorosilano, aunque haya ligeras variaciones en las temperaturas registradas. El pico endotérmico, aparece ahora en el intervalo 100°C-150°C y los dos efectos exotérmicos, uno a 400°C y el otro entre los 500°C-650°C. El termograma de ATG registra una pérdida continuada entre los 100°C-700°C, por lo que las temperaturas observadas en el diagrama de ATD deberán estar relacionadas con la pérdida de masa.

Por otra parte, los datos que aparecen en la tabla XLI hacen pensar en transformaciones similares. En el material sintetizado a temperatura ambiente, a 400°C aparece un espaciado de 12,0 Å y a 450°C de 11,0 Å, lo que hace pensar que a temperatura próxima a los 400°C, se pierde la mayor parte del material interlaminar. Este fenómeno ocurre hacia los 350°C en el material sintetizado a 90°C y algo inferior cuando éste se obtiene a 150°C.

En este estudio se observa un orden de estabilidad del material siloxano del recinto interlaminar de la montmorillonita ácida según la temperatura de obtención:

temperatura ambiente > 90°C > 150°C

c) *Montmorillonita níquel.*

Los tres efectos anteriores aparecen también en el termograma obtenido en el material sintetizado con esta

montmorillonita, según nos muestran las figuras 30 y 31. - De la misma forma que se observa en las otras curvas de - ATD, comentadas en los obtenidos al utilizar las montmorillonitas anteriores, muestra una zona endotérmica entre - 50°C - 150°C y dos picos endotérmicos a 440°C y 620°C . En el diagrama de ATG aparece una pérdida gradual de peso en el - intervalo 50°C - 700°C , lo que hace suponer que los efectos que registra el ATD están ocasionados por la pérdida de masa del material estudiado.

Los datos de la tabla XLII, donde aparecen los - espaciados $d(001)$, obtenidos en el estudio de difracción de rayos X de las muestras calentadas, permiten observar como a 550°C aparece un espaciado de $14,0 \text{ \AA}$ que es suficiente - para admitir la existencia de polímero interlaminar cuando el material se ha sintetizado a temperatura ambiente. Por - otra parte, se aprecia una disminución gradual del espaciado interlaminar a partir de los 350°C , que podría estar ocasionada por la pérdida del material organosilano y a 600°C los $9,5 \text{ \AA}$ que se observan no suponen espaciado suficiente para la presencia del complejo entre las láminas de la arcilla.

Por éso, se piensa que ocurre una pérdida gradual del material interlaminar, fenómeno que se intensifica en - el intervalo 450°C - 600°C .

TABLA XLII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por tratamiento de la montmorillonita Ni + $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	ta ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
90°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
100°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
130°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
150°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
200°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
250°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
300°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
350°C	16,5	7,0	18,5	9,0	15,0	5,5
400°C	15,5	6,0	18,5	9,0	15,0	5,5
450°C	15,0	5,5	16,5	7,0	14,0	4,5
500°C	15,0	5,5	15,0	5,5	13,5	4,0
550°C	14,0	4,5	12,0	2,5	12,0	2,5
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

En los materiales sintetizados a las otras temperaturas, se observa un proceso idéntico y según los datos registrados en esta tabla, se puede establecer, que la estabilidad térmica del complejo no varía en forma apreciable, aunque la temperatura de síntesis haya sido distinta.

d) Montmorillonita cobre.

Los termogramas de los materiales obtenidos al utilizar esta montmorillonita tratada a temperatura ambiente con este diclorosilano, presentan ligeras modificaciones, ya que si el proceso endotérmico se sigue registrando hacia los 100°C, los otros efectos exotérmicos se solapan mutuamente. Se pueden observar tres picos a 380°C, 460°C y 530°C, que se corresponden con la pérdida de material interlaminar.

Los datos de la tabla XLIII, nos muestran un espaciado interlaminar de 13,0 Å a 400°C y de 11,0 Å a 450°C, Esto puede indicar que a 450°C, el material obtenido a temperatura ambiente, ha perdido el complejo interlaminar. En el sintetizado a 90°C, el proceso se verifica a 500°C y al tratado a 150°C lo hace a 350°C.

Por otra parte, se aprecia una pérdida gradual de espaciado, lo que también hace pensar en la eliminación del material interlaminar.

TABLA XLIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por tratamiento de la montmorillonita Cu + $(C_6H_5)_2SiCl_2$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO					
	t ^a ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
90°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
100°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
130°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
150°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
200°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
250°C	15,9	6,4	17,5	8,0	13,2	3,7
300°C	14,9	5,4	17,5	8,0	13,2	3,7
350°C	13,5	4,0	17,0	7,5	11,0	1,5
400°C	13,0	3,5	15,7	6,2	11,0	1,5
450°C	11,0	1,5	14,0	4,5	9,5	0,0
500°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
550°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

Con los espaciados obtenidos en la difracción de rayos X, según se indica en la tabla XLIII, se puede establecer el siguiente orden de estabilidad del material siloxano en el recinto interlaminar del silicato, de acuerdo con la temperatura utilizada en la síntesis del complejo:

$$90^{\circ}\text{C} > \text{temperatura ambiente} > 150^{\circ}\text{C}$$

A la luz de los resultados obtenidos en este tratamiento térmico, parece que no se forman complejos de longitud muy definidos, como acredita el que se pierdan lentamente. Por otra parte, se puede pensar que entre las láminas de la montmorillonita se ha formado un polímero lineal y algo de difenildisilanodiol que no se haya podido condensar. La longitud de la cadena del material siloxa no interlaminar no será muy larga debido a las condiciones que presenta el recinto interlaminar, en la que no se verificará libremente la condensación, como lo haría si el medio fuera una solución acuosa.

III.3.4.- Propiedades de sorción de estos materiales complejos.

Con un tratamiento similar al realizado con los dos complejos anteriores, se pretende estudiar las propiedades de sorción que presentan estos materiales obtenidos al tratar las montmorillonitas Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} , con difenildiclorosilano.

a) *Sorción de hidrocarburos.*

Para la obtención de estos complejos se ha tomado el material que resulta del tratamiento térmico a temperatura ambiente, debido a que los resultados otenidos con los materiales sintetizados a las otras temperaturas son -similares.

Se observan mayores variaciones de espaciado en los materiales obtenidos con las montmorillonitas Wyoming y ácida según se puede apreciar en la tabla XLIV. Cuando los hidrocarburos son saturados los espaciados encontrados están próximos a los del sorbente, ésto indica que seguramente se coloca una capa de hidrocarburo en posición paralela a la lámina de la arcilla, aprovechando los huecos libres entre las moléculas de siloxano interlaminar. Cuando los hidrocarburos son aromáticos, se registra un considerable aumento de espaciado, respecto al que presenta el sustrato. Si se comparan estos datos obtenidos con los resultados teóricos que aparecen en las figuras 19 a y 19 b, se puede pensar que el sorbato se coloca en la región interlaminar -formando con la superficie de la arcilla un ángulo próximo a los 90°.

En algunos casos, basta que los hidrógenos colo-cados en contacto con la lámina, se introduzcan parcialmente en los huecos octaédricos de la red, para que el espaciado sea suficiente y pueda llegar a formar un ángulo de 90° con la lámina del silicato.

TABLA XLIV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de hidrocarburos, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiCl_2$,

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	14,2	4,7	14,4	4,9	16,0	6,5	16,6	7,1
Hexano	14,2	4,7	14,4	4,9	16,0	6,5	16,6	7,1
Ciclohexano	14,4	4,9	16,0	6,5	16,0	6,5	16,6	7,1
Benceno	15,8	6,3	16,0	6,5	16,0	6,5	16,6	7,1
Tolueno	15,8	6,3	15,9	6,4	16,3	6,8	16,6	7,1
O-xileno	15,9	6,4	15,9	6,4	16,2	6,7	16,7	7,2
M-xileno	15,9	6,4	15,9	6,4	16,2	6,7	16,7	7,2
P-xileno	15,9	6,4	16,0	6,5	16,2	6,7	16,7	7,2
Mesítileno	16,0	6,5	16,0	6,5	16,4	6,9	16,6	7,1
Indano	16,1	6,6	16,3	6,8	16,4	6,9	16,6	7,1
Indeno	16,4	6,9	16,5	7,0	16,6	7,1	16,6	7,1
Sin sorción	14,2	4,7	14,2	4,7	15,9	6,4	15,9	6,4

Resultados muy similares encontró H. van Olphen (119) en la sorción de benceno para el complejo montmorillonita-piridinium. Por éso se piensa que la disposición representada en la fig. 32 b, podría ilustrar la disposición que toma el hidrocarburo sorbido entre las láminas del sustrato utilizado.

Parece que la presencia del material siloxano -

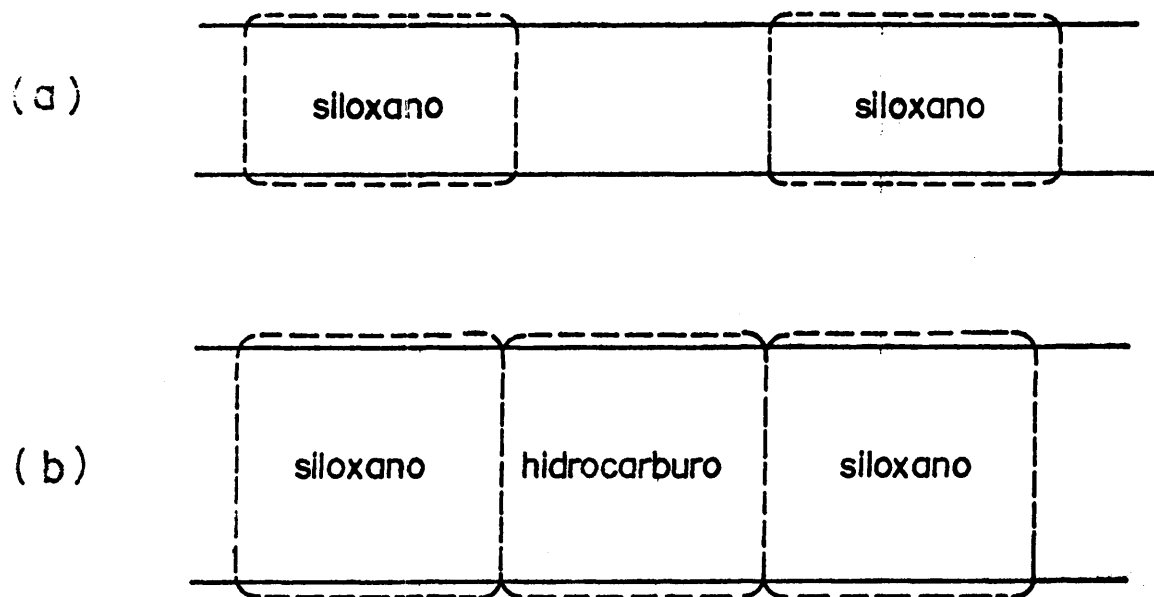


Fig. 33(a).- Estructura de los complejos montmorillonita siloxano; (b) Estructura de los complejos de sorción montmorillonita-siloxano-benceno.

entre las láminas de la arcilla, hace disminuir la energía de sorción del hidrocarburo entre las láminas de la arcilla. Para las montmorillonitas Cu^{+2} y Ni^{+2} , los resultados que encontramos en la tabla XLIV, están muy próximos a los que presenta el sustrato y bastante cercanos a los obtenidos

con los materiales que proceden de las montmorillonitas - Wyoming y ácida, cuando los sorbatos son hidrocarburos aromáticos. Estos mismos espaciados según los datos que nos - muestran las figs. 19 a y 19 b, son ya suficientes para colocar la molécula de sorbato en posición perpendicular a - la lámina y los hidrocarburos saturados disponen de espesor suficiente para colocardos moléculas paralelas a la lámina de la arcilla, fenómeno que se muestra más favorecido en - la montmorillonita Ni^{+2} , que en la de Cu^{+2} , ya que el espaciado que disponen es mayor. Cuando se evapora el hidrocarburo al someter el complejo obtenido en la sorción, a una temperatura superior a la de su punto de ebullición, se ob- servan nuevamente los espaciados interlaminares que presenta el material utilizado como sorbente. En el estudio infrarrojo que se realizó con estos materiales ya calentados después de la sorción de los hidrocarburos a temperatura superior al punto de ebullición de éstos, se observan las mismas vi- braciones que en el sustrato inicial, lo que indica clara- mente, que el organosilano permanece entre las láminas del - silicato y que el aumento de espaciado podría estar ocasio- nado por la sorción del hidrocarburo en la forma menciona- da anteriormente, aprovechando los huecos libres entre moléculas de siloxano interlaminar.

Se observa que estos materiales adquieren nuevas propiedades de sorción respecto a las encontradas con las montmorillonitas de partida, que como ya se comentó, en es

tas condiciones no se verificaba la sorción de hidrocarburos a excepción del indeno.

b) Sorción de alcoholes.

Al emplear como sorbatos los alcoholes lineales, en el estudio realizado por difracción de rayos X de las diferentes reflexiones 001, se obtienen espaciados $d(001)$ cuyos resultados aparecen en la tabla XLV. Para las montmorillonitas Wyoming y ácida, se pone de manifiesto un considerable aumento de espaciado respecto al que tenía el material utilizado como sorbente y que es mayor que el observado cuando se utilizan los sustratos obtenidos utilizando las montmorillonitas Cu^{+2} y Ni^{+2} , ya que los materiales sintetizados con estas arcillas presentan espaciados mayores. Estos resultados muestran evidencia de sorción de dos capas de alcohol colocadas en posición alfa, aprovechando los huecos libres entre moléculas del material siloxano interlaminar y adoptando una disposición similar a la de los hidrocarburos, según se indica en la fig. 33 b. Para la montmorillonita Ni^{+2} los espaciados obtenidos se encuentra próximos a los del sustrato, pero también son suficientes para la existencia de dos capas de alcohol en la misma posición que tomaron en los materiales sintetizados con las arcillas anteriores. También se han encontrado resultados muy similares con la montmorillonita cobre.

Después de evaporado el alcohol por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebulli-

TABLA XLV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å obtenidos en la sorción de alcoholes, utilizando como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Metanol	16,6	7,1	19,0	9,5	17,3	7,8	17,3	7,8
Etanol	16,6	7,1	18,0	8,5	17,3	7,8	17,3	7,8
Propanol	18,0	8,5	18,0	8,5	17,2	7,7	17,2	7,7
Butanol	18,0	8,5	18,0	8,5	17,2	7,7	17,2	7,7
Pentanol	18,0	8,5	18,0	8,5	17,2	7,7	17,2	7,7
Hexanol	18,0	8,5	18,0	8,5	17,0	7,5	17,1	7,6
Heptanol	18,0	8,5	17,6	8,1	17,0	7,5	17,0	7,5
Octanol	17,5	8,0	16,0	6,5	16,9	7,4	16,7	7,2
Nonanol	17,8	8,3	16,0	6,5	16,9	7,4	16,7	7,2
Decanol	17,0	7,5	16,0	6,5	16,7	7,2	16,7	7,2
Undecanol	18,0	8,5	16,0	6,5	16,7	7,2	16,7	7,2
Sin sorción	14,2	4,7	14,2	4,7	15,9	6,4	15,9	6,4

ción del alcohol sorbido, los resultados encontrados en el estudio de difracción de rayos X coinciden con los del sorbato de partida y los espectros infrarrojos son idénticos a los del sorbente utilizado lo que demuestra claramente la existencia del material siloxano en el recinto interlaminar y por lo que también se puede afirmar que los alcoholes no han desplazado el material siloxano de la región interlaminar, al menos totalmente.

Como es fácil observar estos materiales presentan mayor capacidad de sorción que las montmorillonitas homioónicas, ya que a partir del alcohol de tres átomos de carbono, ellas solamente son capaces de formar complejos de una capa, en tanto que estos materiales con siloxano interlaminar lo forman de dos capas.

c) Sorción de cetonas.

Según nos muestran los datos de la Tabla XLVI, los espaciados obtenidos son muy similares, cualquiera que haya sido la cetona empleada como sorbato y además son bastante semejantes a los encontrados con los alcoholes, según se citó anteriormente; por ello, parece que se forman complejos del tipo alfa y bilaminares. También cuando se evaporan las cetonas por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebullición del sorbato utilizado, se obtienen los espesores del sustrato, lo que confirma la existencia del siloxano situado en el recinto interlaminar de -

TABLA XLVI
Relación de espaciados d(001) en λ , obtenidos en la sorción de cetonas, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiCl_2$

MONTMORILLONITA UTILIZADA								
SUSTANCIA SORBIDA	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
Acetona	17,3	7,8	17,6	8,1	16,7	7,2	17,3	7,8
Butilpropilcetona	17,3	7,8	17,0	7,5	16,6	7,1	16,7	7,2
3-Hexanona	17,3	7,8	17,0	7,5	17,0	7,5	16,7	7,2
4-Heptanona	17,2	7,7	17,0	7,5	17,2	7,7	17,0	7,5
Butilmetilcetona	17,2	7,7	17,1	7,6	17,2	7,7	17,0	7,5
Dietilcetona	17,4	7,9	17,1	7,6	17,2	7,7	17,1	7,6
Metilpropilcetona	17,8	8,3	17,6	8,1	17,1	7,6	17,0	7,5
Dibutylcetona	17,5	8,0	17,2	7,7	17,2	7,7	17,0	7,5
Hexilmetilcetona	17,4	7,9	17,2	7,7	17,5	8,0	17,1	7,6
Sin sorción	14,2	4,7	14,2	4,7	15,9	6,4	15,9	6,4

TABLA XLVII

Relación de espaciados d(001) en Å, obtenidos en la sorción de aínas al utilizar como sorbente los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiCl_2$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
Hexilamina	23,2	14,7	23,2	14,7	26,9	17,4	26,7	17,2
Octilamina	30,2	20,7	30,4	20,7	32,8	23,3	32,4	22,9
Nonilamina	34,0	24,5	34,2	24,7	34,5	25,0	34,7	25,2
Decilamina	37,8	28,3	37,5	28,0	38,1	28,6	37,6	28,1
Undecilamina	39,0	29,5	39,1	29,6	39,5	30,0	38,5	29,0
Dodecilamina	41,8	32,3	42,8	32,3	42,3	32,8	42,9	33,4
Tetradecilamina	48,0	38,5	46,5	37,0	48,0	38,5	46,2	36,7
Pentadecilamina	49,4	39,9	48,9	39,4	49,9	40,4	49,0	39,5
Hexadecilamina	51,8	42,3	51,4	41,9	51,5	42,0	51,6	42,1
Heptadecilamina	54,2	44,7	53,8	44,3	54,1	44,6	53,4	43,9
Octadecilamina	56,9	47,4	58,6	49,1	56,6	47,1	55,4	45,9
Sin sorción	14,2	4,7	14,2	4,7	15,9	6,4	15,9	6,4

la arcilla, consecuencia que también se pone de manifiesto por las vibraciones que registran los espectros infrarrojos obtenidos con estos materiales.

Por los datos encontrados, también parece que las cetonas se colocarán en los huecos que dejan libres las moléculas de siloxano interlaminar.

d) Sorción de aminas.

Los espaciados encontrados en la sorción de aminas aparecen registrados en la tabla XLVII. Estos se han obtenido utilizando la media aritmética de las diferentes difracciones 001 encontradas en los diagramas de difracción de rayos X y que eran numerosos en algunos casos.

Como se ha podido observar después de hacer un cálculo comparativo, resultan próximos a los registrados en las montmorillonitas homoiónicas, lo que hace suponer que son complejos del tipo beta y bilaminares, ya que las ligeras diferencias encontradas, se podrían atribuir al posible impedimento estérico que ofrece el material siloxano en la colocación de la cadena parafínica.

III.4.- COMPLEJOS MONTMORILLONITA-DIFENILMETILSILANO.

Para estudiar las características químicas y la disposición adoptada por el material presente entre las láminas de la arcilla, que forma parte del complejo obtenido en la reacción de las distintas montmorillonitas con este silano, se han verificado los siguientes estudios:

III.4.1.- Difracción de rayos X.

Con objeto de poner de manifiesto la presencia de las moléculas organosilícicas y la disposición que éstas adoptan en la región interlaminar de la arcilla, se ha realizado un estudio de las diferentes reflexiones 001, mediante difracción de rayos X, en la forma detallada en II.2.1.

Con los datos obtenidos, se ha construido la tabla XLVIII, donde figuran los espaciados $d(001)$ en Å de los complejos sintetizados con las montmorillonitas Wyoming, -ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} , como cationes de cambio, sintetizados a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

Como se hizo en tablas anteriores, debajo de cada temperatura figuran los espaciados interlaminares de estos materiales y a la derecha de los mismos, aquellos que ocupa el organosilícico interlaminar, que resulta al restar del espaciado que presenta el complejo arcilla-organo-

TABLA XLVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los complejos que resultan del tratamiento de las montmorillonitas homoiónicas con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$ a distintas temperaturas.

	TEMPERATURA UTILIZADA					
	Tª ambiente		90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita utilizada						
Montmorillonita Wyoming	14,5	5,0	14,0	4,5	14,0	4,5
Montmorillonita-H	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
Montmorillonita-Ni	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
Montmorillonita-Cu	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3

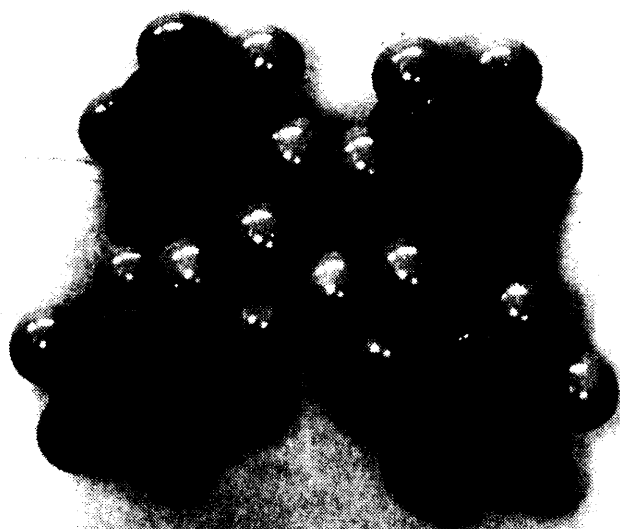
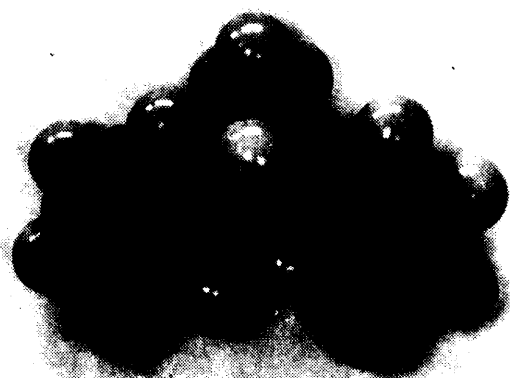


Fig. 34.- Modelos moleculares: a) Difenilmetilsilano; b) Tetrafenildimetildisiloxano.

silano, aquél que se atribuye al paquete de la montmorillonita, que según la mayoría de los autores lo atribuyen a - 9,5 Å.

Para poder realizar un estudio de las posibles - disposiciones que adopta el material organosilícico situado en la región interlaminar de la arcilla, se han dibujado en la fig. 35, las configuraciones que las distintas formas moleculares pueden adoptar en el recinto interlaminar del silicato, de acuerdo con los parámetros de la geometría de sus moléculas. Para ello, se han utilizado los radios atómicos y ángulos de enlace de las moléculas sorbidas y también se han empleado los modelos moleculares "Catalin LTD", tomando como escala $1 \text{ Å} = 1 \text{ cm}$. Se han considerado únicamente como configuraciones posibles, aquellas cuyos espesores teóricos están muy próximos a los encontrados experimentalmente, y a la izquierda de ellas aparecen los espaciados observados - con los materiales obtenidos después del tratamiento y aquellos que resultan en un cálculo teórico según los parámetros de la molécula organosilícica registrados en la bibliografía (104).

Al observar los $\Delta d(001)$, que se indican en la - tabla podemos apreciar espaciados suficientes para admitir la existencia de un compuesto organosilícico en la región interlaminar. Se puede observar que el material presenta - distintos espaciados, según la temperatura utilizado en la

síntesis y el catión de cambio que satura la arcilla.

Dadas las características que presentan estos compuestos de silicio como se ha comentado anteriormente, en el apartado I.5.2, estos espaciados hacen pensar en una posible reacción de hidrólisis con el agua interlaminar, de la forma comentada anteriormente.

En los datos que se indican en la tabla, cuando se utiliza como sustrato la montmorillonita Wyoming, se encuentran espaciados $\Delta d(001)$ que oscilan entre 5,0 Å y 4,5 Å, por lo que se piensa que el material situado entre las láminas de esta arcilla, es difenilmetilsilano, que podría adoptar las disposiciones que nos muestran las figuras 35 a, y 35 b. En la estructura que indica la figura 35 a, los grupos fenilos se encuentran colocados ocupando una disposición paralela a la lámina del silicato, en contacto con los oxígenos de la arcilla, y con el grupo metilo situado en posición perpendicular a los fenilos. En la fig. 35 b, el grupo metilo tiene dos hidrógenos en contacto con los oxígenos de la lámina de arcilla y el hidrógeno enlazado al silicio también está en contacto con ellos, formando los grupos fenilos un cierto ángulo con la lámina. Por el espaciado teórico que presentan estas configuraciones entre 4,8 Å y 4,5 Å, que además se halla ligeramente disminuido, cuando los hidrógenos que se encuentran en contacto con la lámina, se hallan parcialmente introducidos en los huecos

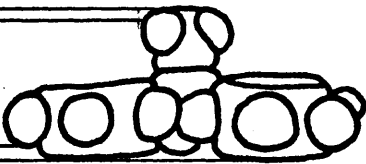
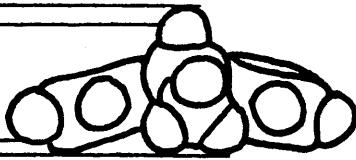
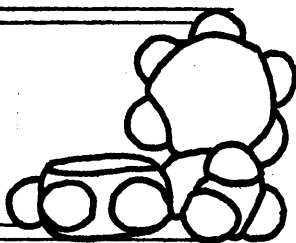
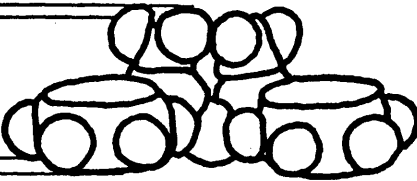
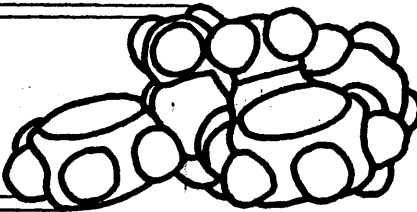
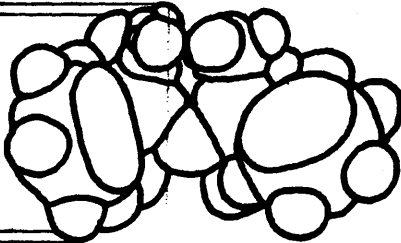
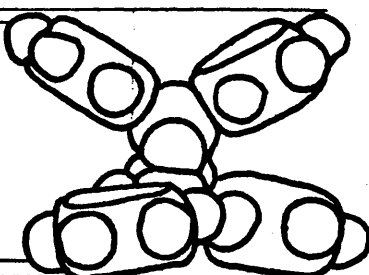
SUSTANCIA INTERLAMINAR	dobs Å	dcal Å	PROYECCION
			NORMAL AL PLANO BASAL
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$	5,0 4,5	4,8 4,4	a) 
	5,0 4,5	4,5 4,2	b) 
	7,5 8,0	8,0 7,5	c) 
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$	6,1 6,2	5,8 5,4	d) 
	6,1 6,2	6,7 6,3	e) 
	7,5	7,5 7,1	f) 
	8,6 8,3	9,0 8,6	g) 

Fig. 35.- Configuraciones moleculares de las posibles disposiciones que adopta el material sorbido en la región interlaminar.

octaédricos de ésta, como se indica en la fig. 35 b. Ello lleva a considerar que estas estructuras podrían ser las adoptadas por el material organosilícico en el recinto interlaminar de la arcilla Wyoming. El espaciado interlaminar obtenido, hace pensar que solamente puede estar presente difenilmetilsilano sorbido entre las láminas del silicato sin experimentar reacción de hidrólisis con el agua de la arcilla. Cualquier otra configuración de las indicadas en la fig. 35, no sería posible, ya que encuentra un impedimento estérico que hace imposible su existencia.

Si se observan los espaciados registrados en los materiales sintetizados con la montmorillonita ácida, se puede apreciar una clara diferencia. Aparece un aumento considerable de espesor respecto al comentado en los complejos anteriores. Este oscila entre 7,5 Å, registrado con los materiales sintetizados a temperatura ambiente y 150°C y de 8,0 Å si la obtención se verifica a 90°C.

Al comparar estos resultados con los calculados teóricamente, según se indica en la figura anterior, cabe considerar que podrían estar presentes mayor número de configuraciones en la región interlaminar de la arcilla. Aquellas que aparecen en las figs. 35 c y 35 f, se encuentran más próximas a los datos experimentales.

La estructura que muestra la fig. 35 c, presen-

ta la molécula de difenilmetilsilano con el grupo metilo y uno de los fenilos en contacto con la lámina de la arcilla y el otro grupo aromático en posición perpendicular a ella. Esta disposición, necesita un espaciado de $8,0 \text{ \AA}$ que disminuye a $7,5 \text{ \AA}$, aproximadamente, cuando los hidrógenos se introducen parcialmente en los huecos octaédricos de la red.

La fig. 35 f, sitúa a la molécula de tetrametil disiloxano con los cuatro grupos fenilos y los dos metilos en posición perpendicular a la lámina, ésta necesita un espaciado de $7,5 \text{ \AA}$ que disminuye a $7,1 \text{ \AA}$ cuando los hidrógenos se introducen en los huecos de la lámina.

Esta molécula, ya supone una reacción química - del silano con el agua de la arcilla para formar silanol, - con posterior condensación entre dos moléculas de silanoles que originan un enlace Si-O-Si del tipo disiloxano.

En las reflexiones obtenidas para los materiales sintetizados con la montmorillonita Ni^{+2} , se observa un espaciado interlaminar de $6,2 \text{ \AA}$, cuando se obtiene con tratamiento térmico a temperatura ambiente; $6,1 \text{ \AA}$ si se realiza a 90°C y $8,6 \text{ \AA}$, cuando se hace a 150°C . De acuerdo con estos resultados, los materiales interlaminares obtenidos a temperatura ambiente y 90°C , podrían presentar las disposiciones que nos muestran las figuras 35 d y 35 e, donde aparecen los grupos fenilos colocados en posición horizontal a

la lámina del silicato según se indica en la fig. 35 d, o con algunos de ellos dispuestos verticalmente, de acuerdo con la estructura representada en la fig. e, y los espaciados de 6,2 Å y 6,1 Å, podrían resultar como media de ambas estructuras. El material sintetizado a 150°C podría adoptar la configuración que se indica en la fig. 35 g, con los hidrógenos parcialmente introducidos en los huecos octaédricos de la red. En esta configuración se observa la formación de una molécula de $(C_6H_5)_2CH_3SiOSiCH_3(C_6H_5)_2$, que resultaría en la hidrólisis del reactivo con el agua interlaminar.

En el material sintetizado con la montmorillonita Cu^{+2} , se aprecia un espesor de 7,5 Å, cuando fueron obtenidos a temperatura ambiente y 90°C y de 8,3 Å si éste ha sido tratado a 150°C. Los complejos interlaminares sintetizados a temperatura ambiente y 90°C, podrían adoptar las estructuras d y f y el obtenido a 150°C que registra 8,3 Å de espesor, como este espaciado no aparece en ninguna estructura de la fig. 35, es muy posible que sea ocasionado por la existencia de varias estructuras de cuyo espesor medio podrían resultar los 8,3 Å, consecuencia que se podría preveer por los datos encontrados en el espectro infrarrojo, según se comentará más tarde.

Aunque estos complejos presentan diagramas en los que se observan varias reflexiones muy ordenadas atribuibles

al plano 001, la voluminosidad de estas moléculas podría albergar entre estructuras de espesores mayores, otras que necesitan menor espaciado, circunstancia que estaría favorecida para las estructuras a y b. Esto podría confirmar en parte, el hecho de que después de lavar con hexano estos materiales y evaporar el posible hidrocarburo sorbido, el diagrama que se obtiene mediante difracción de rayos X, muestra mayor número de órdenes en las reflexiones, que se atribuyen al plano 001, que antes de realizar esta experiencia, dado que el difenilmetilsilano es soluble en este hidrocarburo y por ello podría ser eliminado por él, dejando después de esta operación sólo aquellas otras moléculas que no fueran desplazadas del recinto interlaminar por el hidrocarburo.

Por otra parte, dadas las características de las moléculas, no se excluye pensar en la mezcla de varias estructuras, particularmente aquellas que presentan espaciados muy próximos, unas en forma de disiloxano que resultarían en la hidrólisis del silano y otra de material organosilícico sorbido sin reaccionar con el agua interlaminar, - conclusiones a las que se aludirá al estudiar las vibraciones registradas en espectroscopía infrarroja..

Los espaciados que presentan los materiales resultantes al tratar el difenilmetilsilano con las montmorillonitas en sus distintas formas, después de haber sido calentadas a 120°C y mantenidas a vacío en desecador con pen-

TABLA XLIX

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming y hemoiónicas después de secadas a 120°C y mantenidas con P_2O_5 , luego tratadas con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$ a distintas temperaturas.

	TEMPERATURA UTILIZADA				
	Tª ambiente		90°C		150°C
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita utilizada					
Montmorillonita Wyoming	9,5	0,0	9,5	0,0	0,0
Montmorillonita-H	9,5	0,0	9,5	0,0	0,0
Montmorillonita-Ni	10,0	0,5	10,0	0,5	0,5
Montmorillonita-Cu	10,0	0,5	10,0	0,5	0,5

tóxido de fósforo, se hallan registradas en la tabla XLIX. Estos son muy semejantes a los obtenidos con los otros reactivos cuando se utilizaba la arcilla en estas condiciones, lo que también podría indicar que para que se forme un complejo interlaminar arcilla-difenilmetilsilano, es necesario la presencia de agua sorbida en la región interlaminar de la montmorillonita.

Como consecuencia de los datos comentados anteriormente, podríamos pensar, que entre las láminas de la arcilla, (H^+ , Cu^{+2} y Ni^{+2}), se produce una reacción de hidrólisis con posterior condensación de dos moléculas de silanoles, según se comentó en el apartado I.5.2.

III.4.2.- Espectros infrarrojos.

Para realizar un estudio comparativo entre las vibraciones que presentan los materiales complejos que resultan de la reacción arcilla-silano y de los reactivos utilizados como materiales de partida, se ha verificado el estudio del espectro infrarrojo que caracteriza el difenilmetilsilano que se usa como reactivo en esta síntesis, ya que el que presentan las montmorillonitas homoiónicas se hizo en el apartado II.7.3.

En el espectro obtenido con este silano, se puede apreciar las siguientes vibraciones: a 696 y 724 cm^{-1} , apa

recen las vibraciones características de flexión C-H fuera del plano de los anillos aromáticos; a 836 cm^{-1} se observa otra banda que se atribuye a la tensión del enlace Si-C - (115) correspondiente al carbono metílico enlazado con el silicio, la que aparece a 878 cm^{-1} es motivada por vibraciones rocking del CH_3 (124). La banda registrada a 1115 cm^{-1} está relacionada con vibraciones de deformación de los C-H en el plano. Las vibraciones de deformación simétricas correspondientes a los CH_3 aparecen a 1248 cm^{-1} y a 1427 cm^{-1} , se muestran las de tensión de los enlaces Si-C correspondientes a los fenilos, las bandas que aparecen a 1484 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tensión C=C en el plano de los anillos aromáticos. La banda ocasionada por vibraciones de tensión del enlace Si-H (120) aparece en el espectro a 2125 cm^{-1} , a 2960 cm^{-1} se observa la vibración de tensión asimétrica del CH_3 y entre $3010\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$ las de tensión C-H del anillo (124).

Seguidamente se hace un estudio de los materiales complejos al tratar las distintas montmorillonitas con difenilmetilsilano:

a) Montmorillonita Wyoming,

Los espectros de los complejos sintetizados con la montmorillonita Wyoming y este reactivo organosilano, - aparecen representados en la fig. 36, en ellos se pueden

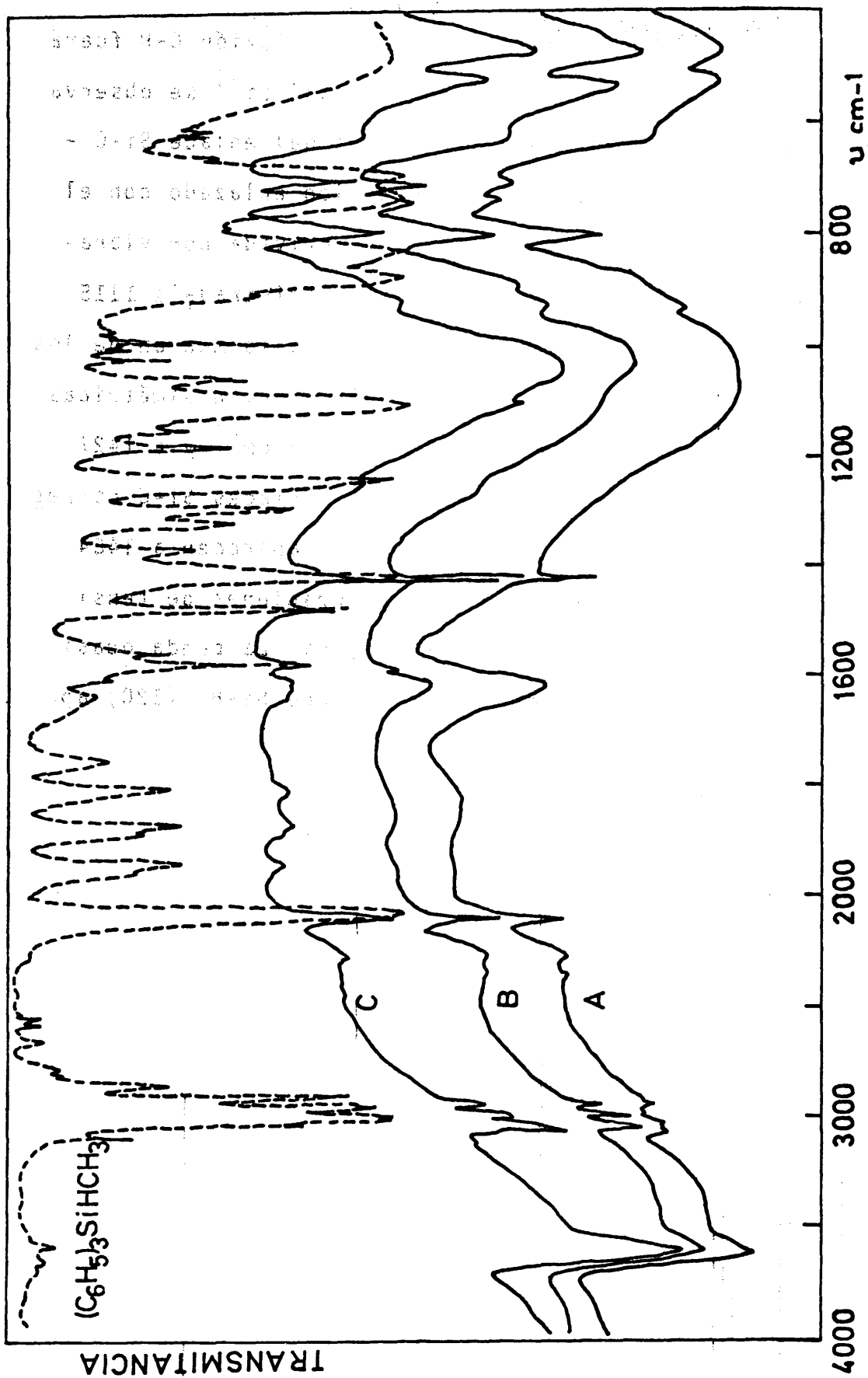


Fig. 36.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita **Wyoming** con difenilmetilsilano a distintas temperaturas: A) Temperatura ambiente; B) 90°C; C) °.

observar las bandas características del silicato y otras - adicionales atribuibles al material interlaminar. Como se puede apreciar en la tabla L. A 3620 cm^{-1} aparecen las vibraciones de tensión de los OH de la red del silicato. En la región de los 3400 cm^{-1} , se observa una ancha banda correspondiente a vibraciones de tensión del agua interlaminar, que disminuye su amplitud al aumentar la temperatura utilizada en la síntesis, según se puede comprobar en la fig. 36, circunstancia que se muestra claramente en la banda de deformación del agua, que aparece a 1630 cm^{-1} , ya que se observa una disminución mayor, lo que podría indicar la pérdida creciente del agua interlaminar, a medida que aumenta la temperatura utilizada en la síntesis del complejo. Entre $3065\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$, se observan las vibraciones de tensión C-H del núcleo aromático cuya amplitud aumenta cuando lo hace la temperatura utilizada en la síntesis del material, - igual ocurre con la banda que aparece a 2960 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de tensión asimétrica C-H de los CH_3 del material interlaminar. La banda que aparece a 2125 cm^{-1} , aumenta su intensidad cuando lo hace la temperatura de obtención. El material tratado a 90°C registra una banda a 1587 cm^{-1} que aparece más intensa cuando el complejo se ha obtenido a 150°C , pero ésta, no se observa en el espectro registrado con el material sintetizado a temperatura ambiente, que se atribuye a las vibraciones de tensión C=C en el plano. El material sintetizado a 150°C también presenta una banda a 1488 cm^{-1} , que no se observa en las tra-

tadas a temperatura ambiente y 90°C correspondiente a vibraciones de tensión $\text{C}=\text{C}$ de los anillos. La banda que aparece a 1427 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de tensión del enlace $\text{Si}-\text{C}$ de los grupos fenilos, aumenta en amplitud con la temperatura de síntesis. La registrada a 810 cm^{-1} que la bibliografía asigna al enlace $\text{Si}-\text{C}$ (115), se encuentra desplazada respecto a la que muestra el silano utilizado como reactivo de partida y aumenta en amplitud a medida que lo hace la temperatura de obtención a $740, 732, 704$ y 696 cm^{-1} , aparecen las vibraciones de flexión $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano de los anillos (124).

A la vista de las frecuencias de las bandas registradas en los espectros infrarrojos de estos materiales complejos, se podría pensar que entre las láminas de la montmorillonita Wyoming, se ha formado un complejo interlaminar y que la cantidad de materia orgánica que se introduce entre las láminas, aumenta cuando lo hace la temperatura utilizada en la síntesis de estos materiales, circunstancia que coincide con el proceso de pérdida del agua interlaminar, ya que según se puede observar en la fig. 36, la amplitud de las bandas atribuibles al agua sorbida en la región interlaminar, disminuye a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, lo que hace suponer que la cantidad de silano sorbido en el recinto interlaminar del silicato aumenta en este sentido.

b) *Montmorillonita ácida.*

En el espectro obtenido al tratar la montmorillonita ácida con difenilmetilsilano se observa también como en el complejo anterior, vibraciones atribuibles al silicato y al material interlaminar. A 3620 cm^{-1} aparecen las vibraciones de tensión del enlace de los OH de la red del silicato; entre $3080\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ se observan las de tensión de los C-H de los anillos aromáticos y la que aparece a 2960 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de tensión C-H de los grupos metilo. La banda correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace Si-H aparece en el espectro a 2160 cm^{-1} , cuando el material es obtenido a temperatura ambiente y 90°C , aunque disminuye apreciablemente su intensidad cuando la muestra se ha sintetizado a 90°C . Esta banda desaparece totalmente en el espectro obtenido con el material sintetizado a 150°C .

Las bandas que indican la existencia del agua interlaminar en la montmorillonita ácida de partida, aparecen en el complejo con una intensidad considerablemente disminuida, acentuándose este proceso a medida que la obtención del complejo se verifica a mayor temperatura. Al observar los espectros que se indican en la fig. 37, se aprecia que en el obtenido con el material sintetizado a 150°C , este proceso se muestra más acentuado. Por el contrario, en el mismo sentido se observa un aumento en la intensidad de

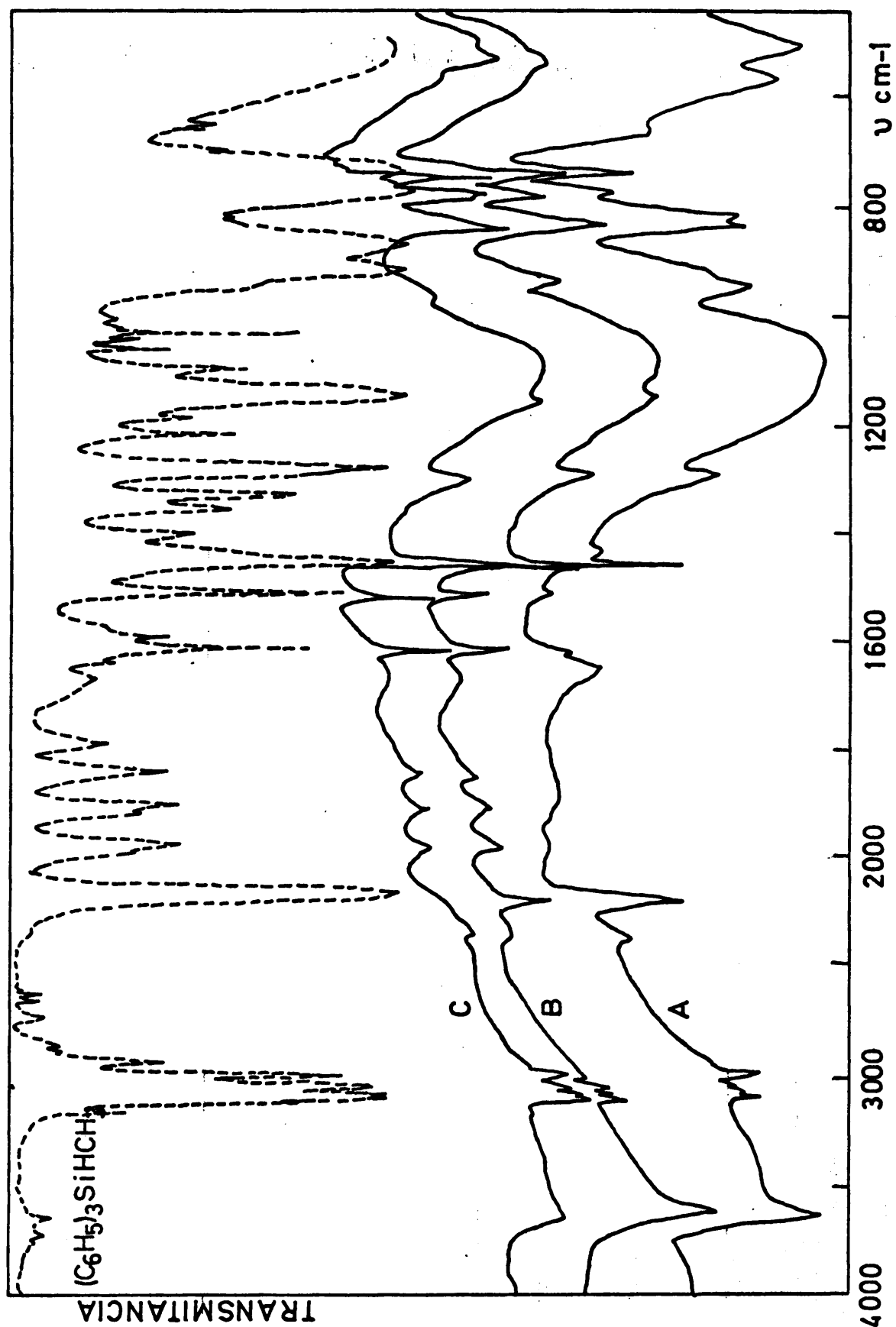


Fig. 37.- Espectros infrarrojos obtenidos al tratar la montmorillonita ácida con difenilmetil

las bandas registradas a 1589 y 1484 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de tensión $C = C$ del anillo (124). Las de flexión de los CH_3 se encuentran en estos materiales complejos entre 1260 y 1272 cm^{-1} , según la temperatura utilizada en la síntesis como se puede observar en la tabla L. Una nueva banda a 1090 cm^{-1} , que los autores (114), (119), (123), lo atribuyen a la tensión del enlace $Si-O$, aparece en los materiales obtenidos a $90^\circ C$ y $150^\circ C$ y no se evidencia en el complejo sintetizado a temperatura ambiente. Por el contrario la banda observada a 906 cm^{-1} , asociada con las vibraciones rocking (124) de CH_3 , desaparece cuando se eleva la temperatura de síntesis. Entre 794 y 804 cm^{-1} se manifiesta la banda de flexión $C-H$ fuera del plano (124), a esta frecuencia se registra también la vibración $Si-O$ de los compuestos metilsiloxanos (114), (119). Entre 740 y 696 cm^{-1} se muestran las bandas de deformación del enlace $C-H$ de los anillos aromáticos.

Según las vibraciones encontradas con estos materiales complejos, se puede pensar que ha ocurrido una reacción de hidrólisis mediante la cual se puede haber formado en el espacio interlaminar de la arcilla un compuesto del tipo disiloxano que bien podría ser $(CH_3(C_6H_5)_2SiOSi(C_6H_5)_2CH_3)$

y se obtiene mayor proporción de éste a medida que aumenta la temperatura utilizada en el tratamiento de obtención del complejo, ya que la existencia de la banda asociada al enlace $Si-H$ que aparece en los materiales sintetiza-

dos a 90°C y temperatura ambiente, hace pensar que en estos materiales existe una mezcla de disiloxano y del silano de partida, que queda todavía sin reaccionar y la proporción de ambas sustancias se va desplazando hacia una mayor formación de disiloxano cuando el tratamiento térmico se verifica a mayor temperatura, fenómeno que coincide con la pérdida de agua mencionada, la disminución de la intensidad de la banda atribuible al enlace Si-H y las variaciones que experimentan las otras bandas mencionadas.

c) Montmorillonita níquel.

Características semejantes a las comentadas en los espectros obtenidos con los materiales sintetizados por reacción de este difenilmetilsilano y la montmorillonita ácida, se pueden apreciar en los obtenidos cuando el tratamiento se ha efectuado utilizando la montmorillonita Ni^{+2} con el mismo silano, según se puede apreciar en la fig. 38.

Las vibraciones de tensión correspondientes al enlace Si-H que se observan a 2130 cm^{-1} en los complejos sintetizados a 90°C y temperatura ambiente, desaparece totalmente cuando el complejo se ha obtenido a 150°C. También se observa que la intensidad de esta banda en el complejo obtenido a 90°C se muestra muy disminuida en intensidad con respecto a la que se aprecia en el sintetizado a temperatura ambiente.

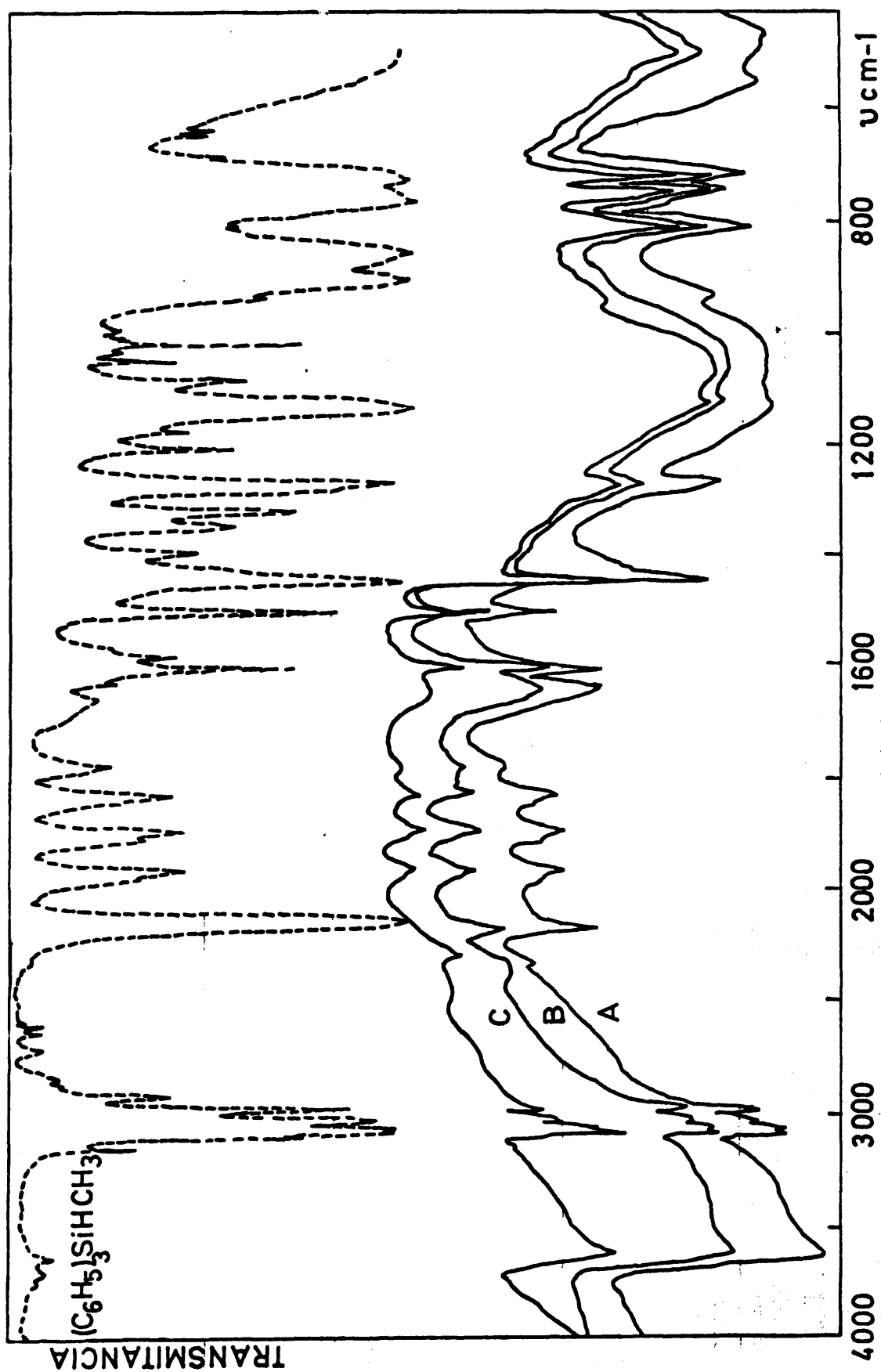


Fig. 38.- Espectros infrarrojos de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita Ni^{+2} con difenilmetilsilano a distintas temperaturas: A) temperatura ambiente; B) 90°C; C) 150°C.

Las vibraciones que muestran la existencia del agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla, tanto en la zona de tensión como de deformación disminuyen - apreciablemente cuando se eleva la temperatura de síntesis. A $1256-1258\text{ cm}^{-1}$ aparecen las vibraciones de deformación - simétrica de los CH_3 (124). La banda que se observa a 1108 cm^{-1} (114) (119) (123), se atribuye al enlace Si-O-Si. Esta frecuencia también podría atribuirse a vibraciones de flexión C-H fuera del plano (124). Las bandas de deformación C-H fuera del plano aparecen a la misma frecuencia que el reactivo 724 cm^{-1} y 696 cm^{-1} .

Con estos resultados se podría pensar en un proceso similar al comentado para el complejo obtenido con la montmorillonita ácida. Parece que se verifica una reacción de hidrólisis entre el difenilmetilsilano y el agua interlaminar de la montmorillonita, viéndose favorecido este fenómeno cuando se eleva la temperatura de reacción, ya que la banda ocasionada por el enlace Si-H va desapareciendo gradualmente en este sentido. Un proceso similar se observa - con las bandas que caracterizan la existencia del agua sorbida en la región interlaminar. Resultados que por otra parte, complementan los encontrados en la difracción de rayos X, donde aparece espaciado suficiente para admitir la existencia de estos complejos en el espacio interlaminar.

c) *Montmorillonita cobre.*

Se observan características similares a las encontradas en los complejos obtenidos con la montmorillonita Ni^{+2} y ácida como se puede apreciar en los espectros - que registra la fig. 39, y tabla L, lo que hace suponer - un proceso semejante al comentado anteriormente y la formación de complejos interlaminares, análogos a los mencionados con aquellas arcillas.

A la luz de las frecuencias anotadas en la tabla L, ya comentadas anteriormente, para los complejos obtenidos por el tratamiento de la montmorillonita con difenilmetilsilano, podemos observar que cuando la arcilla se encuentra en forma ácida o tiene como cationes de cambio Cu^{+2} , y Ni^{+2} se observa la desaparición de la banda que se atribuye al enlace Si-H y la de aquellas otras que nos muestran la existencia del agua sorbida entre las láminas, a medida que aumenta la temperatura utilizada en la síntesis del complejo, lo que se podría interpretar como un proceso de formación de un compuesto disiloxano favorecido por la pérdida de agua sorbida a medida que se eleva la temperatura utilizada en la síntesis.

En este proceso parece que tiene influencia el catión de cambio que satura la carga negativa de la lámina de arcilla, ya que esta circunstancia no se ha obser-

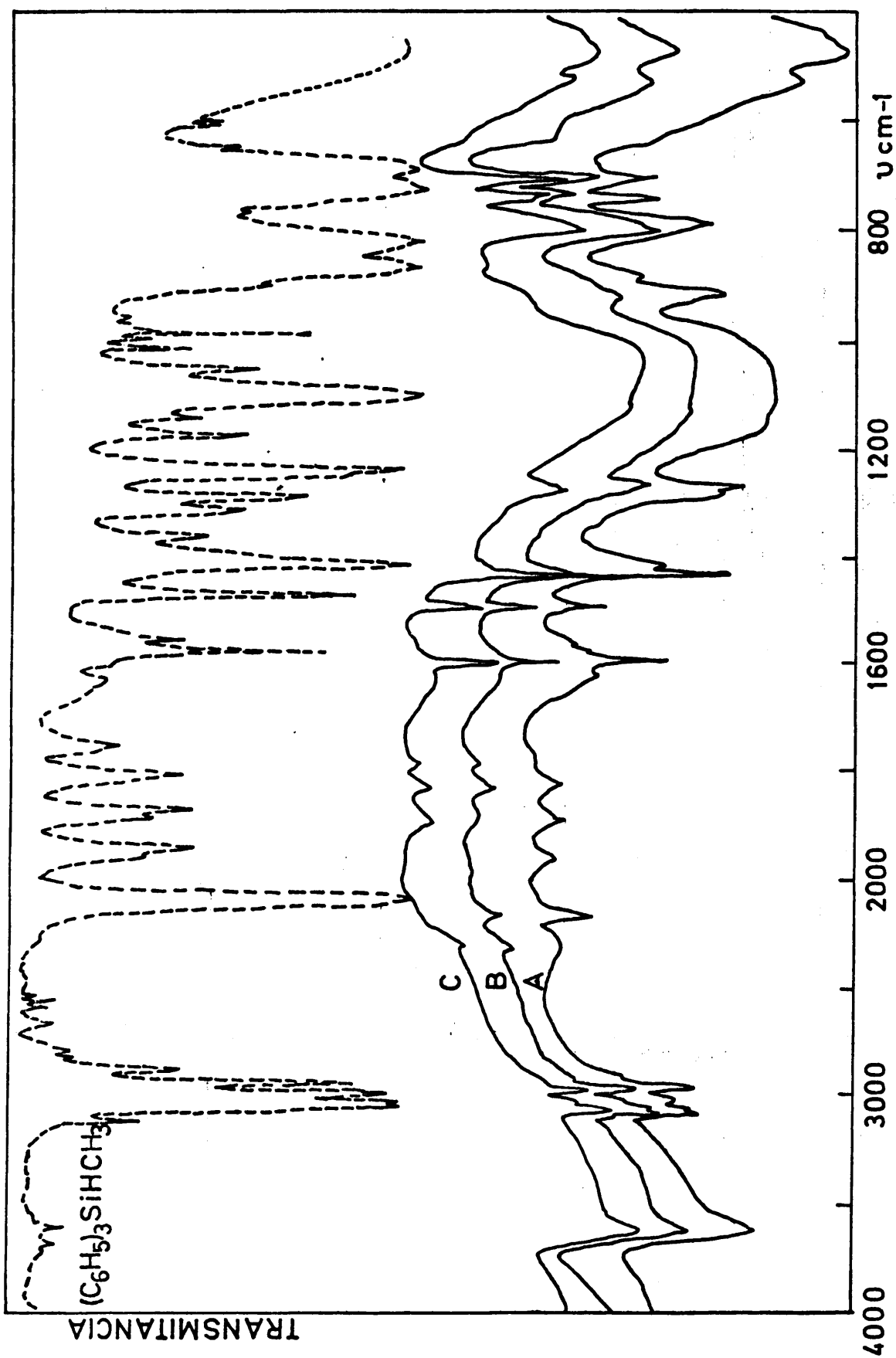


Fig. 39.- Espectros infrarrojos de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita Cu^{+2}

vado con la montmorillonita Wyoming. Sólo se ha encontrado que la introducción de materia orgánica desplaza el agua interlaminar del silicato, ya que las bandas que acreditan la existencia del material organosilícico en la región interlaminar de la arcilla, aumentan su amplitud a medida que disminuyen las del agua sorbida.

Estas interpretaciones pueden ser afirmadas con los datos obtenidos en la difracción de rayos X, donde encuentra espaciados suficientes para admitir la existencia de estos complejos organosiloxanos cuando estos materiales se han obtenido con la montmorillonita ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} . Respecto a los encontrados cuando se utiliza montmorillonita Wyoming, solamente se observan espaciados que permiten la presencia de difenilmetilsilano.

III.4.3.- Análisis térmico.

Para establecer la estabilidad térmica que presentan los complejos resultantes en el tratamiento de las distintas montmorillonitas con este silano, se ha procedido a la obtención de las curvas de ATD y ATG. En las figs. 40 y 41, aparecen estos termogramas obtenidos con los materiales sintetizados a 150°C , ya que los diagramas resultantes cuando la síntesis de estos materiales se verifica a otras temperaturas, son muy semejantes a éstos.

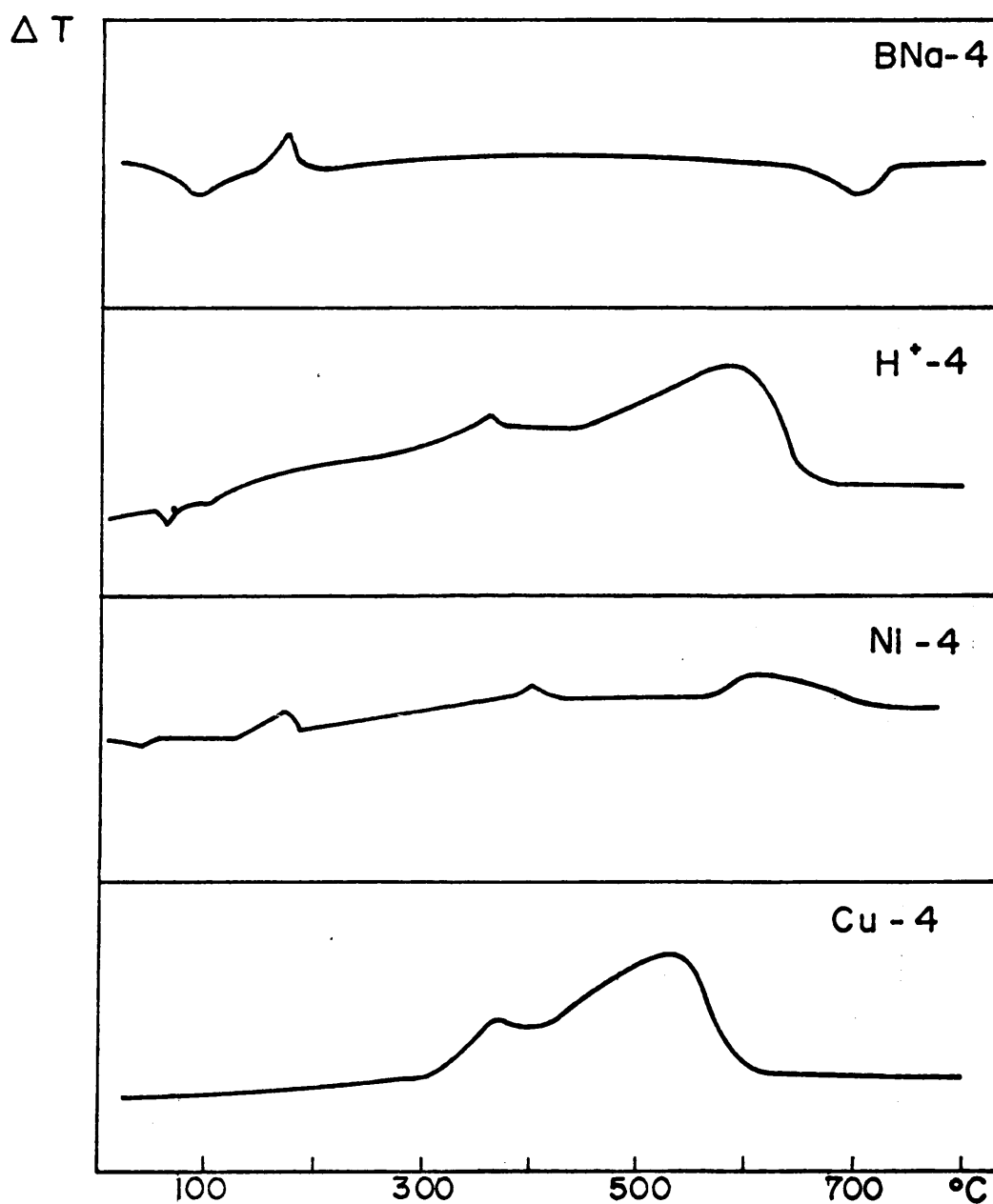


Fig. 40.- Diagramas de ATD obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con difenilmetilsilano: BNa-4) Mont. Wyoming; H^+ -4) Mont. ácida; Ni-4) Mont. Ni; Cu-4) Mont. Cu.

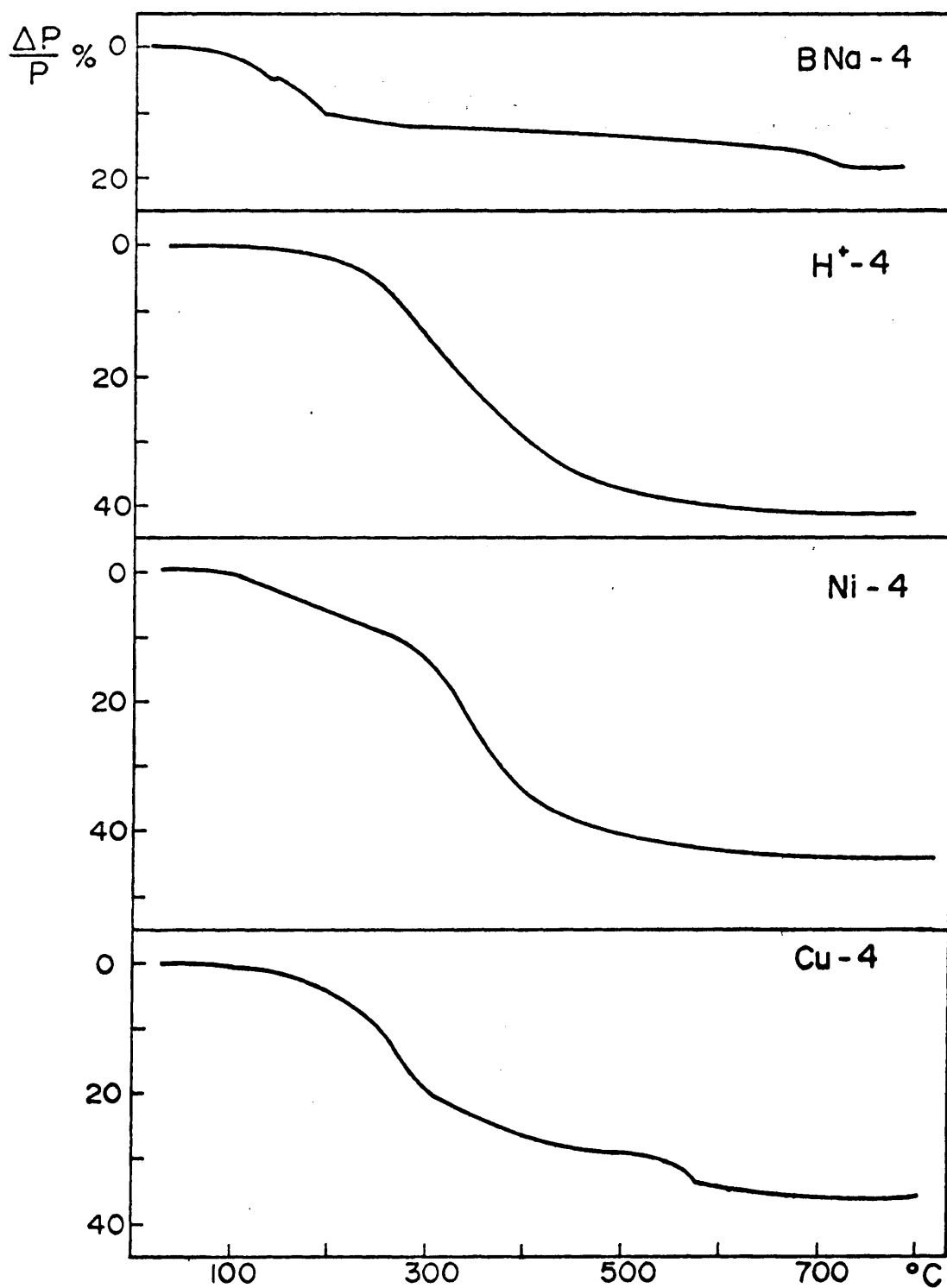


Fig. 41.- Diagramas de ATG obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con difenilmetilsilano: BNa-4) Mont. Wyoming; H⁺-4) Mont. ácida; Ni-4) Mont. Ni; Cu-4) Mont. Cu.

También se ha hecho un análisis por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X de los materiales calentados a distintas temperaturas.

A continuación se trata de realizar un comentario de los termogramas correspondientes a los materiales sintetizados con las distintas montmorillonitas:

a) Montmorillonita Wyoming.

La curva BNa-4 de la fig. 40 muestra el diagrama de ATD obtenido con el material que resulta después del tratamiento de esta montmorillonita con difenilmetilsilano. Se aprecian dos efectos endotérmicos a 100°C y 700°C otro exotérmico a 160°C.

Al observar el ATG que muestra la curva BNa-4 de la fig. 41, se puede deducir que los efectos mencionados son ocasionados por la pérdida de peso de la muestra.

Comparando estos termogramas con los de la arcilla en estado natural, utilizada como material de partida, el primer efecto endotérmico se puede atribuir a la pérdida de agua sorbida en la región interlamina y el segundo, de los hidroxilos estructurales de la red del silicato. El pico exotérmico que aparece a 160°C, según se puede observar en los datos de la tabla LI y con las bandas registradas en el

TABLA LI

Relación de espaciados en A, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Wyoming + $(C_6H_5)_2SiHCH_3$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	t ^a ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
70°C	14,5	5,0	14,0	4,5	14,0	4,5
90°C	14,5	5,0	14,0	4,5	14,0	4,5
100°C	14,5	5,0	14,0	4,5	14,0	4,5
130°C	14,5	5,0	14,0	4,5	14,0	4,5
150°C	13,5	4,0	13,5	4,0	13,5	4,0
200°C	11,0	1,5	11,0	1,5	11,0	1,5
250°C	10,0	0,5	10,0	0,5	10,0	0,5
300°C	9,7	0,2	9,7	0,2	9,7	0,2
350°C	9,7	0,2	9,7	0,2	9,7	0,2
400°C	9,7	0,2	9,7	0,2	9,7	0,2
450°C	9,6	0,1	9,6	0,1	9,6	0,1
500°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
550°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0
600°C	9,5	0,0	9,5	0,0	9,5	0,0

espectro infrarrojo obtenido con este material calentado a esta temperatura, se podría interpretar que es ocasionado por la pérdida del material orgánico interlaminar.

Como se aprecia en los resultados encontrados para las diferentes reflexiones 001 de estos complejos, el material organosilícico permanece entre las láminas de la arcilla hasta los 150°C, ya que el espaciado de 13,5 Å que se observa en este material calentado a esta temperatura se puede interpretar que está relacionado con una eliminación parcial del material interlaminar.

b) Montmorillonita ácida.

El diagrama de ATD que muestra la curva H-4 de la fig. 40, obtenido con este material complejo, presenta efectos exotérmicos a 360°C y 550°C; también aparece otro pico endotérmico a 70°C. Estos fenómenos parecen que están relacionados con la pérdida de materia orgánica, ya que la curva H-4 de la fig. 41 representa una pérdida continuada de masa, que se intensifica en el intervalo de temperatura 100°C-500°C.

Los espaciados interlaminares que se citan en la tabla LII, junto con las frecuencias observadas en los espectros infrarrojos obtenidos con estos materiales calentados a las temperaturas que se indican en la tabla, ponen de manifiesto que el compuesto organosilícico permanece en-

TABLA LII

Relación de espaciados en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita ácida + $(C_6H_5)_2SiHCH_3$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
70°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
90°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
100°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
130°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
150°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
200°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
250°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
300°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
350°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
400°C	17,0	7,5	17,5	8,0	17,0	7,5
450°C	15,7	6,2	16,8	7,3	17,0	7,5
500°C	12,0	2,5	14,0	4,5	16,1	6,6
550°C	10,8	1,3	11,0	1,5	13,7	4,2
600°C	9,7	0,2	9,6	0,1	9,7	0,2

tre las láminas de la arcilla hasta los 500°C, puesto que el espaciado de 13,7 Å que muestra el material calentado a 550°C, se puede asociar con la pérdida parcial del material organosilícico situado entre las láminas del silicato. Este fenómeno se observa en los materiales sintetizados a temperatura ambiente hacia 450°C-500°C.

Wright N. y Hunter M. (119), manifiestan que la estabilidad térmica de estos compuestos organosilícicos depende altamente de los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de silicio y establecen que la estabilidad térmica del radical metilo es menor que la de un fenilo, aunque los dos se encuentren enlazados al mismo átomo de silicio.

Estos resultados junto con los encontrados por espectroscopía infrarroja, inclinan a pensar que el efecto exotérmico observado a 360°C podría estar relacionado con la pérdida de material orgánico, posiblemente grupos CH₃ (121).

c) Montmorillonita níquel.

En el ATD obtenido con este material complejo, se observan tres efectos exotérmicos a 160°C, 400°C y otro alrededor de los 600°C. También se aprecia un pico endotérmico en el intervalo 50°C-100°C. La curva de ATG presenta una pérdida de masa continuada que se muestra más intensificada entre los 100°C-550°C.

TABLA LIII

Relación de espaciados en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Ni + $(C_6H_5)_2SiHCH_3$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO					
	tª ambiente		90°C		150°C	
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
70°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
90°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
100°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
130°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
150°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
200°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
250°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
300°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
350°C	15,7	6,2	15,6	6,1	18,1	8,6
400°C	15,7	6,2	15,3	5,8	18,1	8,6
450°C	14,0	4,5	14,7	5,2	18,1	8,6
500°C	14,0	4,5	19,0	0,5	16,8	7,3
550°C	10,0	0,5	9,6	0,1	13,5	4,0
600°C	9,6	0,1	9,6	0,1	9,7	0,2

Los espaciados obtenidos de las diferentes reflexiones 001, que se citan en la tabla LIII, practicamente no se alteran hasta llegar a 550°C, temperatura a la que se obtiene un espaciado de 13,5 Å. Esta disminución de espesor, puede estar relacionada con la pérdida del material organosilícico interlaminar.

Razonando en la misma forma que en los complejos anteriores, se puede pensar que el primer efecto exotérmico está relacionado con la pérdida de material organosilícico que estuviera en la superficie externa del silicato ya que el espaciado interlaminar no se altera. El segundo podría manifestar la ruptura del enlace Si-C de los grupos metilo, seguido de la combustión de estos radicales y el tercero de radicales fenilo (121). El efecto endotérmico por analogía con la curva de ATD que se indica en la fig. 6 obtenida con la montmorillonita Ni^{+2} , se podría atribuir a la pérdida de agua sorbida entre las láminas de arcilla.

d) Montmorillonita Cu^{+2} .

La curva Cu-4 de la fig. 40, representa el diagrama de ATD obtenido al someter a tratamiento térmico este material complejo, presenta dos efectos endotérmicos a 360°C y 530°C. Estas temperaturas se corresponden en el termograma de ATG obtenido con este material complejo, con la pérdida de materia organosilícica según nos muestra la curva Cu-4 de la fig. 41.

TABLA LIY

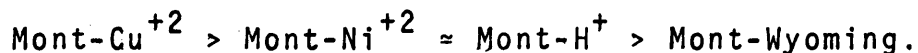
Relación de espaciados en λ , obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita $\text{Cu} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHCH}_3$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C .

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO					
	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$	d(001)	$\Delta d(001)$
70°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
90°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
100°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
130°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
150°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
200°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
250°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
300°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
350°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
400°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
450°C	17,0	7,5	17,0	7,5	17,8	8,3
500°C	15,5	6,0	17,0	7,5	17,8	8,3
550°C	14,5	5,0	17,0	7,5	17,8	8,3
600°C	9,5	0,0	10,0	0,5	9,8	0,3

Los datos registrados en la tabla LIV, ponen de manifiesto que en el complejo obtenido a 150°C, el material organosilícico permanece en el espacio interlaminar de la arcilla hasta 550°C ya que a partir de esta temperatura el espaciado interlaminar desciende intensamente como se puede observar en la tabla. Este fenómeno se advierte a 550°C y 500°C en los materiales sintetizados a temperatura ambiente y 90°C.

Las vibraciones de los espectros infrarrojos que presentan los minerales calentados a estas temperaturas apoyan estas interpretaciones.

A la vista de los resultados comentados, se puede establecer un orden de estabilidad de los complejos interlaminares que varía cuando lo hace la temperatura y la arcilla utilizada en la síntesis. Así, se ha observado que el orden de estabilidad del complejo interlaminar en el material sintetizado a 150°C:



Se observa una diferencia apreciable en la estabilidad que presenta el material sintetizado con la montmorillonita Wyoming, respecto al obtenido con las otras arcillas, lo que podría estar relacionado con un material organosilícico de distinta naturaleza química colocado en la -

región interlaminar de la arcilla, según se ha advertido, en el análisis realizado por las otras técnicas.

III.4.4.- Propiedades de sorción de estos materiales complejos.

Con objeto de estudiar las propiedades de sorción que presentan los materiales obtenidos al tratar las distintas montmorillonitas con este silano, se han formado los complejos de sorción en fase líquida de la forma indicada anteriormente.

Los resultados obtenidos son independientes de la temperatura a la que se haya verificado la reacción arcilla-silano para sintetizar el material utilizado como sorbente. Por ello, en las tablas siguientes se citan solamente los resultados observados cuando éstos se han obtenido con tratamiento térmico de 150°C.

a) *Sorción de hidrocarburos.*

Por los datos que se indican en la tabla LV se puede observar que en los complejos formados cuando se utilizan como sustrato los materiales sintetizados con las montmorillonitas ácida, Cu^{+2} , y Ni^{+2} , no se aprecian variaciones mencionables respecto a los espaciados que presenta el sustrato utilizado, pero el número de ordenes observado

TABLA LV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de hidrocarburos al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	12,3	2,8	17,2	7,7	17,8	8,3	18,2	8,7
Hexano	12,2	2,7	17,2	7,7	17,8	8,3	18,2	8,7
Ciclohexano	12,2	2,7	17,2	7,7	17,8	8,3	18,2	8,7
Benceno	12,3	2,8	17,1	7,6	17,7	8,2	18,3	8,8
Tolueno	12,3	2,8	17,1	7,6	17,7	8,2	18,2	8,7
O-xileno	12,4	2,9	17,1	7,6	17,7	8,2	18,3	8,8
M-xileno	12,4	2,9	17,1	7,6	17,7	8,2	18,3	8,8
P-xileno	12,4	2,9	17,1	7,6	17,7	8,2	18,3	8,8
Mesitileno	12,1	2,6	17,2	7,7	17,7	8,2	18,7	9,2
Indano	13,0	3,5	17,2	7,7	17,7	8,2	18,5	9,0
Indeno	16,7	7,2	17,3	7,8	17,7	8,2	18,2	8,7
Sin sorción	14,5	5,0	17,0	7,5	17,8	8,3	18,1	8,6

con estos materiales complejos es mayor que en los correspondientes al sustrato arcilla-organosilícico utilizado.

Cuando el hidrocarburo empleado se evapora por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebullición del sorbato resultante, el espaciado $d(001)$ que presenta el material obtenido, coincide con el que tenía el sorbente de partida, por lo que se piensa que es tos hidrocarburos no desplazan al material organosilano - situado entre las láminas de la arcilla. Estos resultados inclinan a pensar, que si se sorbe el hidrocarburo, se tiene que colocar en los huecos que quedan libres entre las moléculas del material siloxano, situado entre las láminas del sustrato.

Cuando el sorbente utilizado se ha sintetizado con la montmorillonita Wyoming, los espesores obtenidos - son distintos a los observados con las otras arcillas, - ya que a excepción del indeno, con todos los demás hidrocarburos se aprecia una disminución de espaciado $d(001)$ - respecto al encontrado en el sustrato de partida. Esto puede indicar un desplazamiento del silano interlaminar por acción del hidrocarburo, ya que los espaciados no permiten mantener entre las láminas las moléculas de silano. Cuando el material que resulta después de la sorción se calienta a una temperatura superior al punto de ebullición del sorbato utilizado, en contraste con lo que ocurre en los -

otros sustratos que se citan en la misma tabla el espaciado es de 12,2 Å.

En el espectro infrarrojo registrado con estos materiales calentados, no se observan vibraciones que acrediten la presencia de silano interlaminar de lo que se pueden deducir consecuencias similares a las comentadas con los espaciados obtenidos por difracción de rayos X.

b) Sorción de alcoholes.

Como se puede observar en la tabla LVI, el espaciado es semejante al comentado en la sorción de hidrocarburos.

Si el material empleado como sorbente ha sido sintetizado con las montmorillonita ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} , los espaciados que se observan después del tratamiento con alcohol, son muy parecidos a los del sorbente utilizado, cualquiera que haya sido el sorbato empleado. Cuando estos complejos se calientan a temperatura superior al punto de ebullición del alcohol sorbido, el material resultante vuelve a registrar el espaciado que tenía antes de ser tratado con alcohol, por lo que se puede pensar que estos sorbatos tampoco han desplazado el material organosilícico que tenía el sustrato de partida entre las láminas de la arcilla. Estas consecuencias también son observadas en los espectros -

TABLA LVI

Relación de espaciados d(001) en Å, obtenidos en la sorción de alcoholes, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
Metanol	16,4	6,9	17,2	7,7	17,8	8,3	18,2	8,7
Etanol	16,4	6,9	17,2	7,7	17,8	8,3	18,2	8,7
Propanol	14,0	4,5	17,1	7,6	17,8	8,3	18,2	8,7
Butanol	13,5	4,0	17,1	7,6	17,8	8,3	18,2	8,7
Pentanol	13,5	4,0	17,1	7,6	17,8	8,3	18,4	8,9
Hexanol	13,5	4,0	17,1	7,6	17,8	8,3	18,4	8,9
Heptanol	13,5	4,0	17,1	7,6	18,0	8,5	18,4	8,9
Octanol	13,4	3,9	17,1	7,6	18,0	8,5	18,4	8,9
Nonanol	13,4	3,9	17,1	7,6	18,0	8,5	18,3	8,8
Decanol	13,4	3,9	17,1	7,6	18,0	8,5	18,2	8,7
Undecanol	13,4	3,9	17,1	7,6	18,0	8,5	18,2	8,7
Sin sorción	14,5	5,0	17,0	7,5	17,8	8,3	18,1	8,6

infrarrojos obtenidos con estos materiales calentados, ya que las frecuencias de las bandas registradas, coinciden con las que presenta el sustrato utilizado.

Los resultados nos inclinan a pensar que si el alcohol se ha sorbido entre las láminas de la arcilla, se tiene que haber situado en los huecos que dejan libres las moléculas organosilícicas situadas entre las láminas del silicato; además disponen de espesor suficiente para colocar dos moléculas paralelas a las láminas de arcilla, formando complejos bilaminares tipo alfa.

Al observar los espaciados obtenidos cuando la sorción se realiza utilizando como sorbente el material sintetizado con la montmorillonita Wyoming, el espaciado obtenido si la sorción se verifica con alcoholes de tres o más átomos de carbono, es menor que el registrado por el sustrato utilizado.

Cuando se calientan estos complejos a temperatura superior al punto de ebullición del alcohol sorbido, los materiales resultantes presentan espaciados de $12,2 \text{ \AA}$, - cualquiera que sea el sorbato empleado, por lo que se puede pensar que el alcohol ha desplazado el material organosilícico que tenía el sorbente. Estos espaciados resultan bastante análogos a los encontrados cuando el sustrato era montmorillonita Wyoming es estado natural sin haber reac-

cionado con el organosilano, según se puede comprobar en la tabla II. Por éso se piensa que se forman complejos alfa de dos capas cuando el sorbato es metanol y etanol, pero los alcoholes de mayor número de átomos de carbono son unicamente de una sola capa.

c) Sorción de cetonas.

Los complejos obtenidos después de la sorción de cetonas presentan los espaciados interlaminares $d(001)$ anotados en la tabla LVII. De ellos, se deducen espesores suficientes para situar dos capas de complejos tipo alfa que se tendrían que colocar en los espacios libres existentes entre las moléculas organosilícicas que tiene el sorbato entre sus láminas. Los espesores son muy semejantes con todos los sustratos empleados. Comparando estos espaciados con los anotados en la tabla LYII, se puede ver que son muy semejantes a los obtenidos con las montmorillonitas homoiónicas.

Después de calentados a temperatura superior al punto de ebullición de la cetona sorbida, para desplazarla de la región interlaminar, los espaciados obtenidos coinciden con los del sorbente utilizado si estos proceden de las montmorillonitas ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} , pero no ocurre así cuando se ha obtenido con la montmorillonita Wyoming, ya que este espaciado toma el valor de $12,2 \text{ \AA}$ cualquiera que

TABLA LVII

Relación de espaciados d(001) en Å, obtenidos en la sorción de cetonas, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la Montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)	d(001)	Δd(001)
Acetona	17,7	8,2	17,1	7,6	17,7	8,2	18,5	9,0
Butilpropilcetona	17,9	8,4	17,1	7,6	17,7	8,2	18,5	9,0
3-Hexanona	17,8	8,3	17,1	7,6	17,8	8,3	18,5	9,0
4-Heptanona	17,6	8,1	17,1	7,6	17,8	8,3	18,5	9,0
Butilmetilcetona	17,9	8,4	17,6	8,1	17,7	8,2	18,4	8,9
Dietilcetona	17,6	8,1	17,5	8,0	17,7	8,2	18,4	8,9
Metilpropilcetona	17,4	7,9	17,5	8,0	17,7	8,2	18,4	8,9
Dibutylcetona	17,2	7,7	17,3	7,8	17,7	8,2	18,4	8,9
Hexilmetilcetona	17,3	7,8	17,3	7,8	17,8	8,3	18,4	8,9
Sin sorción	14,5	5,0	17,0	7,5	17,8	8,3	18,1	8,6

sea la cetona sorbida. Eso hace pensar que éstas han desplazado el material organosilano interlaminar de este sustrato, fenómeno que no se observa cuando se emplean los otros tres sorbentes. Esto también se pone en evidencia por las vibraciones registradas en el espectro de estos materiales.

Este comportamiento en la sorción de hidrocarburos, alcoholes y cetonas del material sintetizado con la montmorillonita Wyoming y el difenilmetilsilano, comparado con el observado en los sorbatos que proceden de las otras arcillas, nos lleva a pensar en la forma que se hizo para los estudios anteriores, que los materiales interlaminares que resultan en la reacción arcilla-difenilmetilsilano son de distinta naturaleza química dependiendo de la montmorillonita utilizada.

d) Sorción de aminas.

Los complejos que resultan después de realizar la sorción de aminas presentan los espaciados basales que se hallan anotados en la tabla LXVIII. En ellos se observan incrementos de espesores interlaminares a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la cadena parafínica de la amina sorbida.

Con estos resultados y los datos de la tabla XI, se han construido los modelos moleculares de las aminas sor

TABLA LVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de aminas, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_2SiHCH_3$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Hexilamina	26,9	17,4	26,2	16,7	27,1	17,6	26,7	17,2
Octilamina	32,2	22,7	31,5	22,0	32,2	22,7	31,8	22,3
Nonilamina	34,5	25,0	34,2	24,7	34,0	24,5	33,9	24,4
Decilamina	37,5	28,0	37,0	27,5	37,8	28,3	37,5	28,0
Undecilamina	39,2	29,7	39,0	29,5	39,9	30,4	38,9	29,4
Dedocilamina	42,2	32,7	42,9	33,4	42,0	32,5	41,7	32,2
Tetradecilamina	49,0	39,5	49,1	39,6	47,4	37,9	48,0	38,5
Pentadecilamina	49,2	39,7	50,1	40,6	49,0	39,5	49,7	40,2
Hexadecilamina	52,7	43,2	52,9	43,4	51,5	42,0	51,9	42,4
Heptadecilamina	53,7	44,2	56,4	46,9	53,9	44,4	54,7	45,2
Octadecilamina	55,2	45,7	58,0	48,5	55,7	46,2	55,5	46,0
Sin sorción	14,5	5,0	17,0	7,5	17,8	8,3	18,1	8,6

bidas, de los que se deduce, que cuando se utilizan estos sorbentes las aminos forman complejos de dos capas y del tipo beta, adoptando la cadena parafínica un ángulo de inclinación con la lámina de la arcilla muy próximo al observado con las montmorillonitas homoiónicas de partida.

Las pequeñas discrepancias en los espaciados - encontrados respecto a los registrados en la sorción de - las montmorillonitas homoiónicas de partida se atribuye a la presencia del material organosilícico en el recinto interlaminar de la arcilla, ya que estas diferencias no son suficientes para poner de manifiesto la alteración experimentada por la lámina durante la reacción.

III.5.- MONTMORILLONITA-TRIFENILSILANO.

Para estudiar las características y propiedades - de los materiales complejos que resultan en la reacción del trifenilsilano con las distintas montmorillonitas (Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2}) se han verificado los siguientes estudios.

III.5.1.- Difracción de rayos X.

Con los materiales obtenidos al tratar la montmorillonita Wyoming en estado natural y en las formas ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} con trifenilsilano a 90°C y 150°C en la forma comentada en II.5, se ha realizado un estudio mediante difracción de rayos X.

Los datos obtenidos para las diferentes reflexiones 001 de estos complejos, se citan en la tabla LIX, donde se han registrado los espaciados $d(001)$ de estos complejos. Debajo de la temperatura a la que se ha verificado la síntesis de éstos y a la derecha de los mismos aparecen anotados los espesores que se podrían atribuir a las moléculas situadas en el recinto interlaminar de la arcilla, obtenidos como resultado de la diferencia entre el espesor del complejo y los $9,5 \text{ \AA}$ que se atribuyen al paquete de la montmorillonita.

Como se puede observar, en todos estos casos aparecen espaciados basales superiores al de la arcilla. Tam-

TABLA LIX

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos de los complejos que resultan al tratar las montmorillonitas homoiónicas con $(C_6H_5)_3SiH$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA			
	90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	13,4	3,9	11,3	1,8
Montmorillonita-H	15,5	6,0	14,5	5,0
Montmorillonita-Ni	15,5	6,0	15,5	6,0
Montmorillonita-Cu	16,0	6,5	15,0	5,5

bién se aprecia una diferencia clara en cuanto a los datos obtenidos para los materiales formados con la montmorillonita Wyoming y las arcillas ácida, de Cu^{+2} y Ni^{+2} , ya que se muestran bastante superiores en estas tres últimas.

Para mostrar una idea más clara de la posible - disposición que adopta el material interlaminar, se ha procedido a realizar la fig. 43, donde aparecen dibujadas las configuraciones moleculares que de acuerdo con los espaciados encontrados experimentalmente se hallan anotados en la tabla LIX y que podrían estar presentes en la región interlaminar de la arcilla. Para construirlas se han utilizado los parámetros que caracterizan estas moléculas (64) y los modelos moleculares "Catalin LTD", igual que se hizo en - los complejos anteriores, tomando como escala $1 \text{ \AA} = 1 \text{ cm}$. También se ha colocado a la izquierda de las configuraciones los espaciados que resultan en el cálculo teórico, de acuerdo con la disposición que adopte la molécula y los - encontrados experimentalmente, con el fin de realizar un estudio comparativo entre ambos, más fácilmente.

En el material que resulta al tratar este silano con la montmorillonita Wyoming se han encontrado espaciados de $13,4 \text{ \AA}$, cuando se ha sintetizado a 90°C y de $11,3 \text{ \AA}$ si se ha verificado a 150°C . Esto supone espesores de $3,9 \text{ \AA}$ y de $1,8 \text{ \AA}$, disponibles para situar el material interlaminar. Si se observan los espaciados teóricos que aparecen



Fig. 42.- Modelos moleculares: a) Trifenilsilanol;
b) Trifenilsilano.

CONFIGURACIONES MOLECULARES

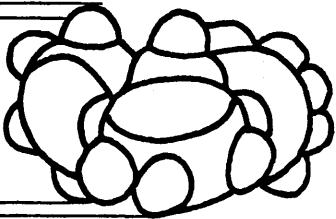
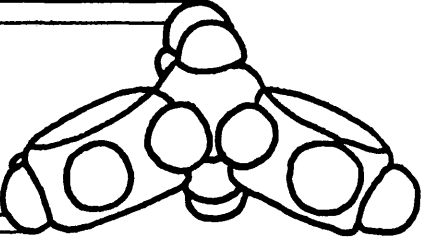
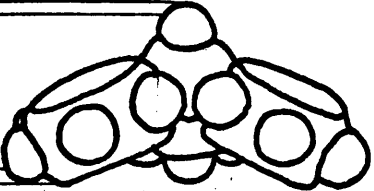
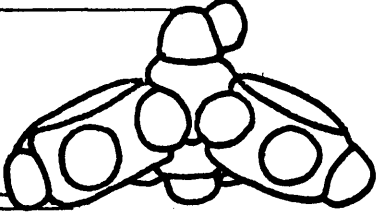
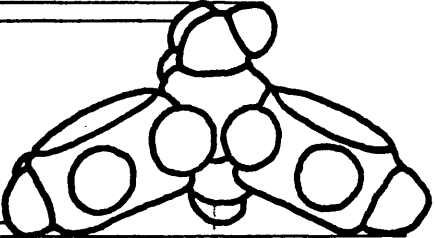
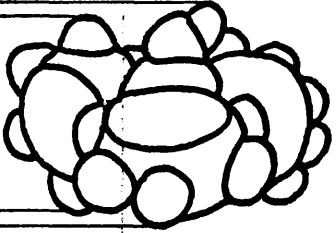
SUSTANCIA INTERLAMINAR	dobs Å	dcal Å	PROYECCION
			NORMAL AL PLANO BASAL
$(C_6H_5)_3SiH$	6,0	6,3 5,9	a) 
	6,0	6,3 5,9	b) 
	5,0	5,5 5,1	c) 
$(C_6H_5)_3SiOH$	5,5 6,0	6,3 5,9	d) 
	6,5	6,5 6,0	e) 
	6,5	6,7 6,2	f) 

Fig. 43.- Configuraciones moleculares de las posibles disposiciones que adopta el material sorbido en la región interlaminar.

en la fig. 43, calculados para las estructuras que se indican en dicha figura, obtenidos al proyectar las moléculas en el plano perpendicular a las láminas del silicato, se ha observado un espaciado bastante diferente al registrado en estos materiales, por éso se podría pensar que entre las láminas de esta arcilla no se han introducido moléculas de silano.

Los materiales obtenidos al utilizar como sustrato la montmorillonita ácida, presentan un aumento considerable de espesor, así se puede ver que el sintetizado a 90°C , presenta un espaciado de $15,5 \text{ \AA}$ y el tratado a 150°C de $14,5 \text{ \AA}$. Estos disponen de espaciados $d(001)$ de $6,0 \text{ \AA}$ y $5,0 \text{ \AA}$ disponibles para ser ocupados por moléculas de silano situadas entre las láminas de la arcilla. Si comparamos los espesores registrados en la fig. 43, con los que se pueden observar experimentalmente en el material obtenido a 90°C , que presenta $6,0 \text{ \AA}$, disponibles para situar el material organosilícico entre las láminas de la arcilla, se podría pensar que éste puede adoptar las disposiciones indicadas para las estructuras que aparecen representadas en las figuras 43 a, b, d y e, con los hidrógenos parcialmente introducidos en los huecos octaédricos que colapsarían algo el espesor necesario para la existencia de dichas estructuras. En el material obtenido a 150°C , los $5,0 \text{ \AA}$ de espesor, atribuyen a este material la estructura que muestra la fig. 43 c, con el hidrógeno del enlace Si-H parcialmente introduci-

do en los huecos octaédricos de la lámina de la arcilla.

El sólido que resulta del tratamiento de la montmorillonita Ni^{+2} con este silano, no presenta variación de espaciado con la temperatura utilizada en la síntesis y así se observan 15,5 Å en los obtenidos a 90°C y 150°C, que suponen un espesor de 6,0 Å, disponibles para situar el material interlaminar. Este espaciado, permitiría a la materia organosilícica situada entre las láminas de la arcilla, - adoptar las disposiciones que muestran las figuras 43 a, b, d y e, que ya se comentaron para el material obtenido a 90°C con la montmorillonita ácida.

El espesor que presenta el complejo sintetizado - por tratamiento de la montmorillonita Cu^{+2} con este trifénilsilano, muestra espaciados de 16,0 Å, cuando el tratamiento es a 90°C y de 15,0 Å para el de 150°C. Con ésto, se puede atribuir al arilsilano interlaminar, espesores de 6,5 Å y de 5,5 Å. Al observar las configuraciones de la tabla, podríamos atribuir a estos materiales las que aparecen en las figuras 43 d, e y f, con los hidrógenos de los grupos Si-OH parcialmente dentro de los huecos octaédricos de la lámina de la arcilla. Con estos espaciados especialmente los 5,5 Å que presenta el material tratado a 150°C, se podría conceder cualquiera de las estructuras que nos muestra dicha tabla, pero por las razones que se explicaran seguidamente en el estudio de infrarrojos, quedan excluidos.

Las moléculas que presentan las estructuras 43 d, e y f, son de $(C_6H_5)_3SiOH$, para las cuales se ha debido ve rificar una reacción entre el trifenilsilano y el agua interlaminar sorbida, que podría ser la comentada en el apar tado I.5.2.

A los complejos interlaminares obtenidos con las montmorillonitas ácida y de Ni^{+2} , se les ha atribuido estructuras de trifenilsilano y trifenilsilanol, consecuencias que serán apoyadas con las frecuencias registradas por absorción infrarroja.

En un tratamiento similar al que se hizo con los otros reactivos anteriores, utilizando la arcilla parcialmente deshidratada por calentamiento previo a $120^{\circ}C$ y mantenida luego en un desecador a vacío con pentóxido de fósforo, se han obtenido materiales de los que también se ha hecho un estudio por difracción de rayos X y con los datos obtenidos para las diferentes reflexiones 001, se ha construido la tabla LX. En ella, se observan espaciados ligeramente inferiores a los que presentan las montmorillonitas de partida y que oscilan entre $11,0 \text{ \AA}$ y $12,5 \text{ \AA}$. Los espaciados $\Delta d(001)$ que se pueden atribuir al material interlaminar, no son suficientes para albergar entre las láminas al material organosilícico. Estos espesores que resultan al restar los $9,5 \text{ \AA}$ del paquete de la montmorillonita, posiblemente serán debidos a la presencia de agua en esta región, ya que

TABLA LX

Relación de espaciamientos $d(001)$ en Å, obtenidos con los materiales que resultan del tratamiento de las montmorillonitas Wyoming homioónicas, después de secadas a 120°C y mantenidas con P_2O_5 a vacío en desecador, luego tratadas con $(C_6H_5)_3SiH$ a distintas temperaturas.

MONTMORILLONITA UTILIZADA	TEMPERATURA UTILIZADA			
	90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Montmorillonita Wyoming	11,0	1,5	11,0	1,5
Montmorillonita- H^+	11,3	1,8	11,1	1,6
Montmorillonita-Ni	12,5	3,0	11,8	2,3
Montmorillonita-Cu	12,0	2,5	11,4	1,9

las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente después del tratamiento.

Como los reactivos son sólidos, se intentó introducir el silano disuelto en un hidrocarburo. Para ello se disolvió el trifenilsilano en hexano y la disolución se mintuvo en contacto con la arcilla en un tubo esmerilado, provisto de ganchos de cierre a temperatura ambiente y luego a 60°C, pero el espaciado interlaminar que registran los materiales obtenidos en este tratamiento son los mismos que se observan en las montmorillonitas de partida que aparecen - anotados en la tabla II. Este tratamiento se hizo con las - montmorillonitas en las cuatro formas distintas para las - que se obtuvieron los mismos resultados. Al emplear benceno, tolueno y ciclohexano como disolventes, los resultados fueron idénticos. Cuando este tratamiento se verificaba utilizando las montmorillonitas parcialmente deshidratadas se obtenían los espaciados que aparecen en la tabla II.

Por lo que se puede entender a través de los datos comentados anteriormente, parece que la introducción de este material organosilícico en la región interlaminar del silicato influye notablemente la presencia del agua interlaminar y la clase de catión de cambio, de ahí las diferencias de espaciados que se aprecian entre las montmorillonitas de Cu^{+2} , Ni^{+2} y ácida, con respecto a la de Wyoming natural.

III.5.2.- Espectros infrarrojos.

Para estudiar los enlaces químicos que caracterizan el material presente en la región interlaminar de la arcilla, se hace un análisis infrarrojo de los complejos - obtenidos después del tratamiento de las cuatro montmorillonitas con este silano.

Comenzamos haciendo un estudio del espectro de este silano que se utiliza como reactivo de partida, con objeto de establecer más adelante una comparación entre las frecuencias que caracterizan estos reactivos y aquellas que presenta el material complejo, en forma similar a como se hizo en los complejos comentados anteriormente.

El espectro que caracteriza al trifenilsilano, se encuentra representado en la fig. 44 y las frecuencias de sus bandas se hallan anotadas en la tabla LXI. En aquél, se observa un triplete de bandas entre los $3060-3000\text{ cm}^{-1}$ ocasionadas por las vibraciones de tensión C-H de los anillos aromáticos. A 2120 cm^{-1} se aprecia una intensa banda que según Voronov (114), lo atribuye a vibraciones de tensión del enlace Si-H. También registra otra menos intensa a 1584 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de tensión C = C de los anillos aromáticos. La frecuencia registrada a 1427 cm^{-1} lo atribuye la bibliografía (115) a las tensiones de los enlaces Si-C de los grupos fenilos y se muestra más intensa que

TABLA LXI

Resumen de las frecuencias y asignaciones de las bandas de absorción infrarroja de los complejos montmorillonita-trifenilsilano, en cm^{-1} .

Material est.	$\gamma(\text{=CH})$	$\delta\text{Si-H}$	$\delta(\text{Si-OH})$	$\delta(\text{=CH})$	$\nu\text{Si-C}$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta\text{H}_2\text{O}$	$\nu\text{Si-H}$	$\nu(\text{=CH})$	νOH	$\nu(\text{Si-OH})$	red νOH
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$	696	728	800		1112	1427	1584	2120	3000-3060			
M-Wyoming(90°C)	696	728	800		1112	1427	1584	2120	3000-3060			3620
M-Wyoming(150°C)	696	728	800		1112	1427	1584	2120	3000-3060			3620
M-H (90°C)	696	728	800	830	1112	1427	1588	2113	3000-3060			3620
M-H (150°C)	696	728	800		1112	1427	1584	2120	3000-3060			3630
M-Ni (90°C)	696	728	800	830	1112	1427	1588	2110	3010-3065			3620
M-Ni (150°C)	696	730	800	835	1112	1427	1588	2107	3010-3065			3620
M-Cu (90°C)	696	712 736		844	1116	1427	1588	1624	3010-3065	3342	3430	3620
M-Cu (150°C)	696	712 736		844	1116	1427	1588	1624	3010-3065	3360	3450	3620

las anteriores. La banda que se observa a 1112 cm^{-1} se asocia a vibraciones de flexión C-H en el plano (124) pero la vibración más intensa que aparece a 800 cm^{-1} que Lord, C.R. et al (76) asignan a vibraciones de deformación del enlace Si-H. También se observan otras dos bandas a 728 y 696 cm^{-1} que se corresponde con las vibraciones de flexión C-H del anillo fuera del plano.

a) Montmorillonita Wyoming.

En la fig. 44, aparece representado junto con el espectro correspondiente al trifenilsilano, aquel que corresponde al material obtenido en el tratamiento de esta montmorillonita con este arilsilano. El obtenido con el material resultante de la reacción arcilla-silano, muestra bandas atribuibles a vibraciones idénticas a las del silano y la arcilla utilizada según se puede apreciar en la fig. 44. Se puede observar que la banda de deformación del agua interlaminar que en la montmorillonita original aparece a 1632 cm^{-1} , en este material se encuentra muy disminuida en intensidad, presentado un máximo a 1616 cm^{-1} . Por otra parte, aquella que corresponde a la vibración de tensión del agua sorbida en la región interlaminar que aparece a 3400 cm^{-1} , también se encuentra muy disminuida en intensidad.

Estos resultados pueden llevar a pensar que en el espacio interlaminar de la montmorillonita no se ha for

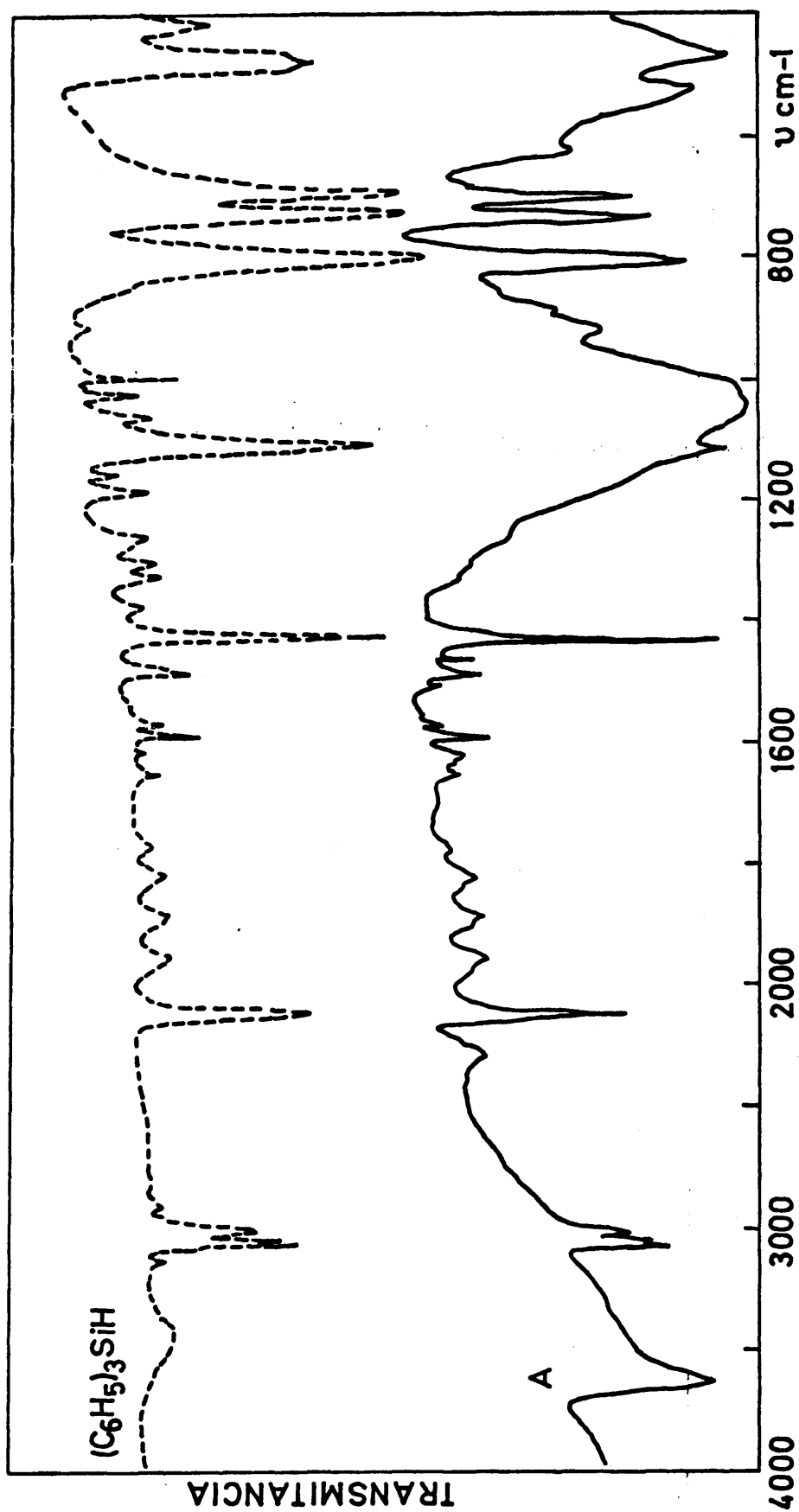


Fig. 44.- Espectros IR: A) Montmorillonita Wyoming tratada con trifenilsilano a 90°C.

mado complejo interlaminar, ya que las vibraciones aparecen imperturbadas, análogas a las del silano de partida y ello puede ser debido a que este material organosilícico se encuentra en la superficie externa del silicato. Esta consecuencia estaría de acuerdo con los datos encontrados en el análisis de difracción de rayos X, ya que no se observa espaciado disponible para que exista materia orgánica entre las láminas de la arcilla.

El espectro obtenido con el material sintetizado a 150°C presenta las mismas frecuencias que el registrado con el material sometido a 90°C, por ello, solamente se ha representado el tratado a 90°C.

b) Montmorillonita ácida.

Los espectros obtenidos con los materiales que resultan al tratar la montmorillonita ácida con trifenilsilano a 90°C y 150°C se encuentran representados en la fig. 45.

El registrado con el material sintetizado a 150°C muestra las mismas características observadas en el material que resulta al tratar este silano con la montmorillonita - Wyoming, y que ya se comentó en el apartado anterior. Se observa una disminución del agua sorbida en la región interlaminar de la arcilla, ya que desaparecen casi totalmente las vibraciones de tensión y deformación de ella. A es-

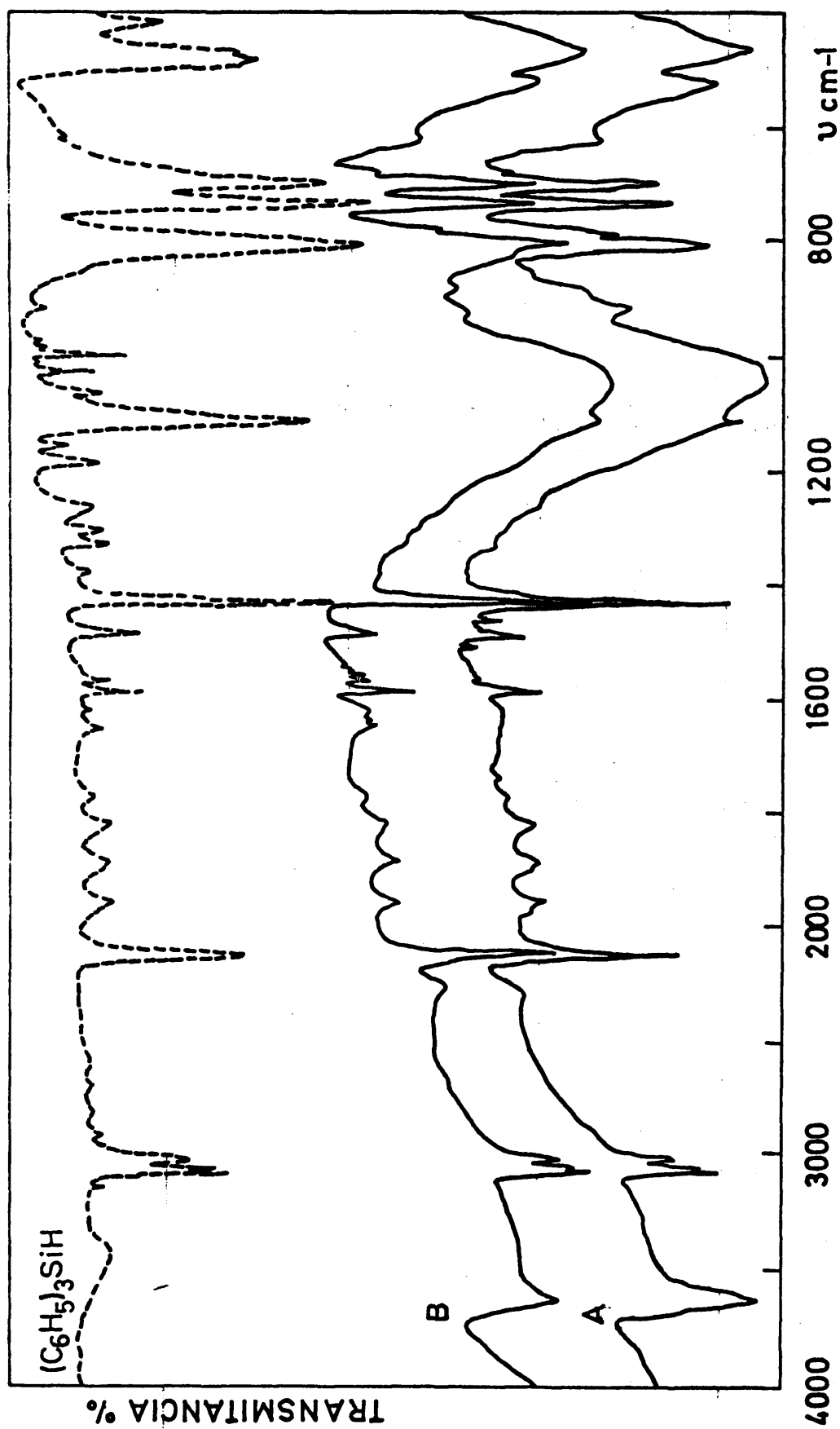


Fig. 45.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita ácida con trifenilsilano a distintas temperaturas: A) 150°C; B) 90°C.

ta conclusión se puede llegar también con el espaciado $d(001)$ registrado con las diferentes reflexiones obtenidas en el análisis de difracción de rayos X.

En el espectro obtenido con el complejo sintetizado a 90°C , se pueden apreciar algunas diferencias en las vibraciones que caracterizan su espectro. La banda de tensión Si-H, aparece ahora ligeramente desplazada a 2113 cm^{-1} , de la que se podría pensar que el enlace se ha debilitado algo. La banda de deformación del agua, no desaparece totalmente, pero su intensidad disminuye y alcanza un máximo a 1616 cm^{-1} ; a 830 cm^{-1} se observa una especie de hombro que nos hace pensar en la existencia de una banda solapada con la que aparece a 800 cm^{-1} y que podría ser ocasionada por vibraciones de deformación de los OH de enlaces tipo silanol (113). Con las frecuencias de estos espectros se puede considerar que entre las láminas del silicato se ha formado un complejo por reacción con el agua de la arcilla, circunstancia que está de acuerdo con los datos mostrados en los diagramas de difracción de rayos X y que nos inclinan a pensar que se trata de un complejo interlaminar del tipo silanol. Esto hace pensar que a 90°C , parte del silano sorbido en la región interlaminar, reacciona con el agua de la arcilla, formando trifenilsilanol, ya que según Deudel H. (113) la banda registrada a 830 cm^{-1} lo atribuye a vibraciones Si-OH. Por otra parte, parece que parte del silano sorbido en el espacio interlaminar de la arcilla queda -

sin reaccionar en forma de trifenilsilano, lo que explicaría las vibraciones atribuibles al enlace Si-H que aparecen a 2113 y 800 cm^{-1} .

c) *Montmorillonita níquel.*

Los espectros obtenidos con el material que resulta al analizar el complejo formado con la montmorillonita níquel y el trifenilsilano, aparecen representados en la fig. 46.

Se observa, que el triplete de bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del anillo aromático aparece entre 3060 y 3010 cm^{-1} , ligeramente desplazado con respecto al silano original. La banda de tensión del enlace Si-H, aparece en estos complejos a 2110 y 2107 cm^{-1} . Esta banda, se muestra más intensa a 90°C. La banda de deformación del agua, desaparece casi totalmente cuando el complejo se obtiene a 90°C. En el material tratado a 150°C ésta pierde la simetría que muestra en la arcilla original y toma el máximo a 1614 cm^{-1} , posiblemente ocasionada por el agua correspondiente a la primera esfera de hidratación del catión. La banda de tensión C = C del anillo aparece a 1588 cm^{-1} en los materiales sintetizados a las dos temperaturas. La vibración Si-C y la de flexión C-H en el plano - se muestran inalteradas a 1427 y 1112 cm^{-1} . Una nueva banda aparece claramente a 830 cm^{-1} , en la muestra tratada a

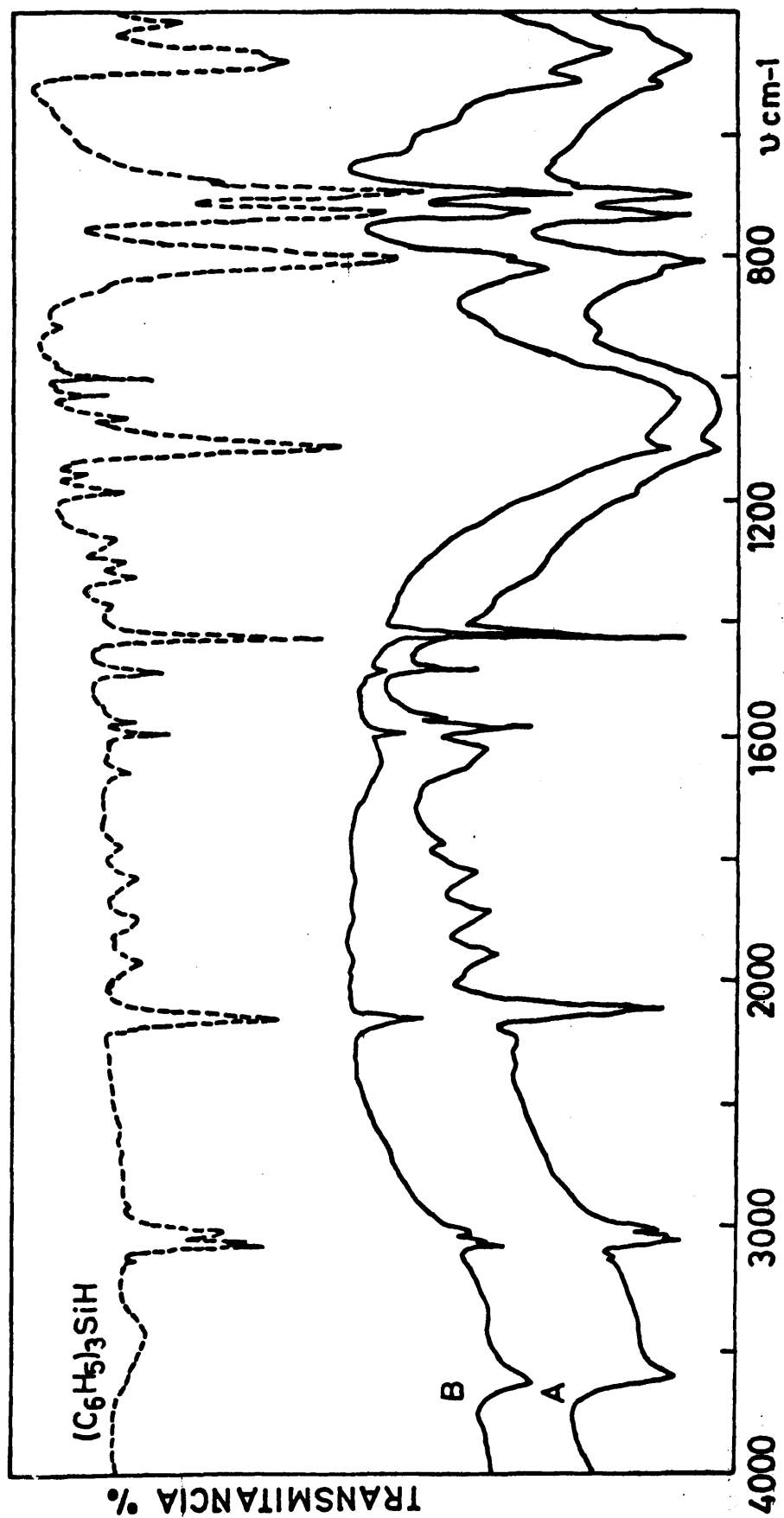


Fig. 46.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita Ni^{+2} con tri
fenilsilano a distintas temperaturas: A) 150°C ; B) 90°C .

90°C, más acentuada que la que registra el espectro del material tratado a 150°C, ya que a 835 cm^{-1} aparece una especie de hombro en forma similar al comentado en el estudio del material obtenido con la arcilla ácida. Las restantes bandas no muestran variaciones importantes.

Si se comparan los espectros obtenidos después de la reacción arcilla-silano y los registrados con la arcilla y el silano utilizados como reactivos de partida, se observan claramente algunas variaciones en las frecuencias registradas, lo que nos inclina a pensar que en el espacio interlaminar de la arcilla se ha formado un complejo interlaminar, consecuencia que también se ha interpretado a través de las deducciones verificadas con los diagramas de difracción de rayos X.

En el espectro obtenido con el material tratado a 150°C, se observa claramente que la banda atribuida a la vibración de deformación Si-OH aparece menos definida que en el sintetizado a 90°C; por el contrario, las que se atribuyen a las vibraciones de tensión y deformación del enlace Si-H , así como a la deformación del agua, se muestran menos pronunciadas en este último material. Con estos datos se podría pensar que en el espacio interlaminar de la montmorillonita níquel se forma un complejo del tipo mencionado con la montmorillonita ácida sintetizado a 90°C, cuya formación en esta arcilla parece más favorecido a 90°C, y además pa-

rece que este catión de cambio favorece también cuantitativamente el proceso de formación, ya que el fenómeno se halla más pronunciado.

d) Montmorillonita cobre.

El espectro del material obtenido al tratar este reactivo con la montmorillonita Cu^{+2} presenta las vibraciones características del material presente en la región interlaminar que muestra algunas modificaciones con las de los reactivos utilizados, según se puede apreciar en la fig. 47. Se observan bandas a 3450 cm^{-1} y 3430 cm^{-1} en las muestras obtenidas a 150°C y 90°C , que podrían ser ocasionadas por las vibraciones de tensión de los grupos OH silanos enlazados por puentes de hidrógeno al agua interlaminar de la arcilla y que si estuvieran libres aparecerían a 3676 cm^{-1} (120). A 3360 y 3342 cm^{-1} aparecen las vibraciones de tensión del agua sorbida entre las láminas del silicato. Las vibraciones de tensión y deformación del enlace Si-H desaparecen totalmente en los materiales sintetizados a las dos temperaturas y la banda de deformación del agua que se muestra muy disminuida en intensidad aparece a 1624 cm^{-1} en el material sintetizado a 90°C y desaparece casi totalmente si la obtención se verifica a 150°C . Las vibraciones de tensión C = C aparecen a 1588 cm^{-1} , igual que en los materiales anteriores; a 1427 cm^{-1} , se halla la frecuencia atribuida al enlace Si-C, pero la banda ocasionada por la flexión de los enlaces C-H en el plano, se muestra ligera-

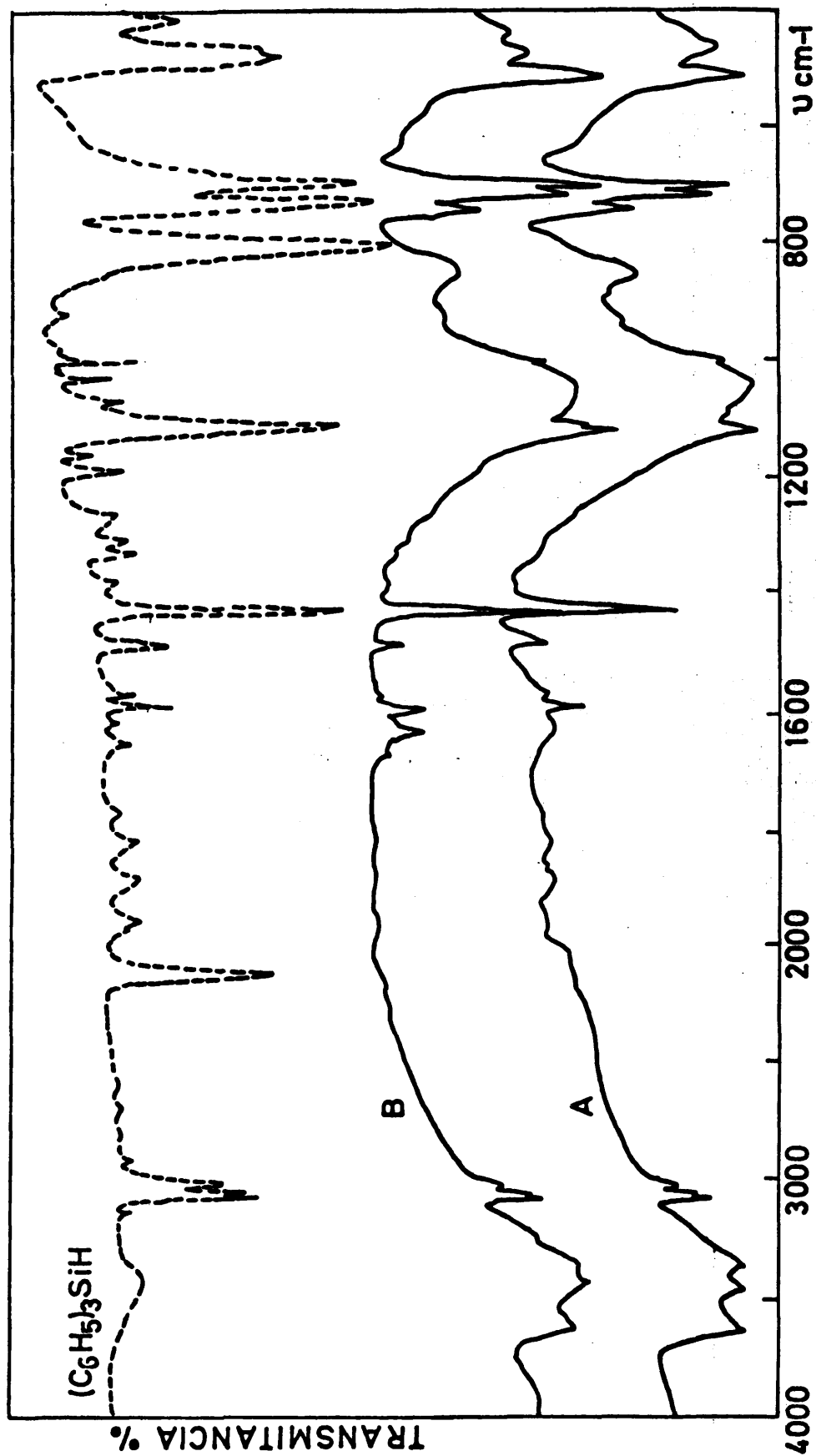


Fig. 47.- Espectros IR de los complejos obtenidos al tratar la montmorillonita Cu^{+2} con trifenilsilano a distintas temperaturas: A) 150°C; B) 90°C.

ramente desplazada a 1116 cm^{-1} . Se observa una ancha banda a 844 cm^{-1} que la bibliografía (113) atribuye a las vibraciones de deformación del enlace Si-OH en compuestos silanos. A 736 y 712 cm^{-1} aparecen las vibraciones de flexión C-H del anillo, desplazada respecto a la que registra el reactivo de partida, posiblemente por interacción de los electrones π de los núcleos aromáticos que interaccionan con los iones Cu^{+2} de la arcilla. La banda que aparece a 696 cm^{-1} se podría atribuir a vibraciones de flexión de los anillos aromáticos.

En los espectros registrados con las montmorillonitas deshidratadas previamente, por calentamiento a 120°C y mantenidas con pentóxido de fósforo, antes de someterlas a tratamiento con el silano, no se observan vibraciones que acrediten formación de complejo interlaminar, ya que cualquiera que sea la temperatura y arcilla utilizada en el tratamiento, se registran las bandas del silano y de la arcilla empleadas. Estas consecuencias también se pueden deducir de los datos comentados en el estudio realizado con estos materiales por difracción de rayos X.

Por las vibraciones encontradas en los espectros de absorción infrarroja, podemos apreciar un proceso de hidrólisis gradual en el que se forma trifenilsilanol entre las láminas de la arcilla. Este fenómeno se encuentra influenciado por la existencia de agua interlaminar, la tempe

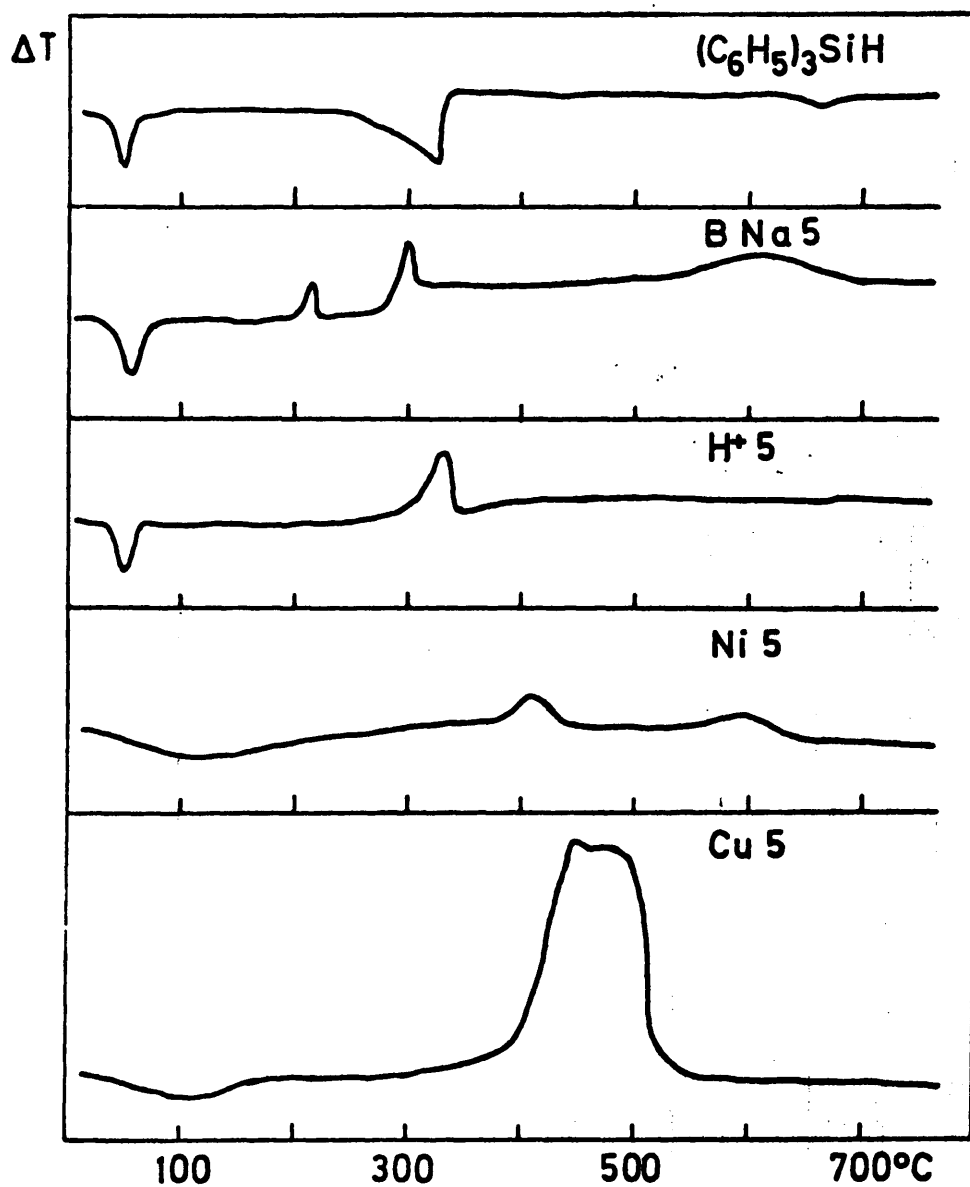
ratura de obtención y el catión de cambio de la arcilla. Parece que este proceso llega a ser total en la montmorillonita Cu^{+2} , y en las arcillas ácida y Ni^{+2} , parece que el proceso sólo tiene lugar de una manera parcial, ya que quedan moléculas sin reaccionar entre sus láminas y con la montmorillonita Wyoming, las vibraciones registradas no dan muestra del fenómeno en ninguna proporción.

III.5.3.- Análisis térmico.

Para estudiar la estabilidad a la oxidación y las variaciones energéticas de los materiales obtenidos en el tratamiento de las montmorillonitas Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} con la temperatura, se han obtenido las curvas de ATD y ATG que resultan al calentar estos materiales en el intervalo de temperaturas entre los 50°C - 800°C . El análisis se ha realizado en atmósfera de aire y los termogramas obtenidos con los materiales sintetizados a 90°C , aparecen en las curvas de las figuras 48 y 49.

Con objeto de complementar los datos observados en estas curvas térmicas, se ha hecho un estudio por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja de los materiales calentados a distintas temperaturas en este intervalo de calentamiento.

El silano que se utilizó como reactivo de partida



ig. 48.- Diagramas de ATD obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con trifenilsilano: $(C_6H_5)_3SiH$; BNa-5) Mont-Wyoming; H-5) Mont-ácida; Ni-5) Mont- Ni^{+2} ; Cu-5) Mont- Cu^{+2} .

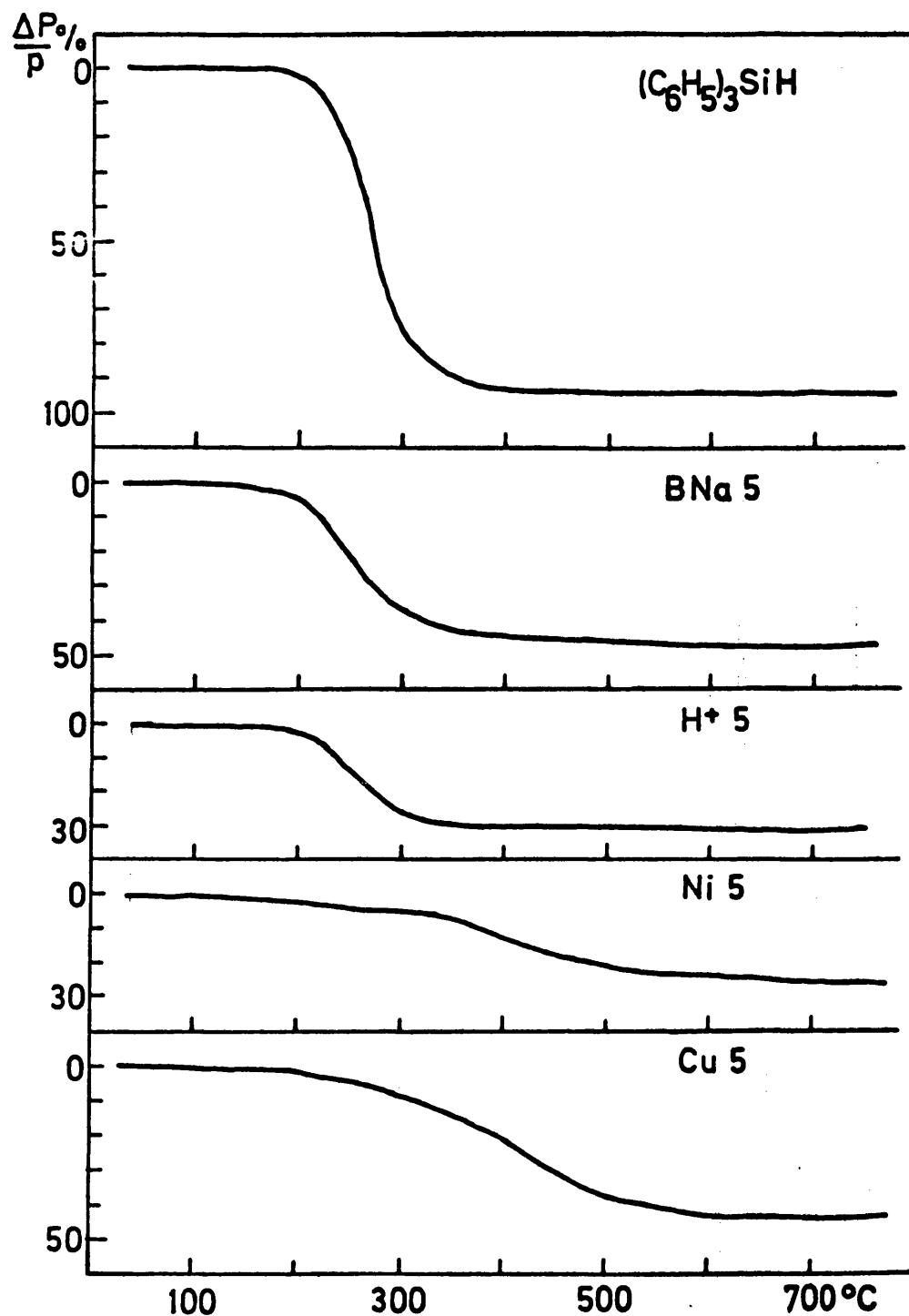


Fig. 49.- Diagramas de ATG obtenidos con los complejos sintetizados en el tratamiento de la montmorillonita con trifenilsilano: (C₆H₅)₃SiH; BNa-5) Mont-Wyoming; H⁺-5) Mont-ácida; Ni-5) Mont-Ni²⁺; Cu-5) Mont-Cu²⁺.

es un producto sólido, por ello, en primer lugar, se procede a verificar un comentario de los termogramas obtenidos con esta sustancia para después realizar un estudio comparativo con los materiales obtenidos en la región arcilla-silano sintetizados a 90°C , ya que los termogramas de las arcillas que se utilizan como materiales de partida, se han comentado en el apartado II.7.4.

En la curva de la fig. 48 aparece el diagrama - de ATD obtenido con este reactivo al someterlo a tratamiento térmico entre 50°C - 800°C . En esta curva aparecen tres picos endotérmicos a 70°C , 320°C y 630°C .

Al observar el diagrama de ATG, se ve una pérdida de peso muy pronunciada en el intervalo de temperatura 220°C - 320°C . Este fenómeno continúa hasta los 400°C , pero no se observa tan acusado como en el intervalo anterior. A partir de esta temperatura, la curva se mantiene en línea recta hasta los 800°C . El tercer efecto endotérmico - puede estar ocasionado por un cambio de estructura y el - primer efecto endotérmico se puede relacionar con un cambio de fase al estado líquido, ya que la temperatura a la que se observa este efecto, se halla muy próximo al punto de fusión del silano (45°C) y el segundo se puede atribuir con la pérdida de materia orgánica. A esta temperatura, parece que se rompen los enlaces Si-C de los grupos fenilos de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía -

(121), lo que puede justificar la pérdida de masa que registra el ATG en el intervalo de temperaturas 220°C-320°C. Estas interpretaciones se pueden poner de manifiesto a través de los datos obtenidos en el análisis realizado por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, del material calentado a estas temperaturas. El diagrama obtenido por esta última técnica, con el material calentado a 350°C, pone de manifiesto que se ha transformado en SiO_2 .

a) Montmorillonita Wyoming.

En la curva de ATD, obtenida con este material que se muestra en la fig. 48, se aprecia un pico endotérmico a 70°C y dos exotérmicos a 220°C y 300°C. También en el intervalo de temperatura 550°C-700°C, se observa una meseta exotérmica.

El diagrama de ATG obtenido con el mismo material presenta una pérdida de material organosilícico, que incrementa en el intervalo de temperaturas 200°C-350°C. Este último efecto exotérmico, se puede atribuir por analogía con la curva BNa de la fig. 8 a la deshidroxilación de la red (100) y el efecto registrado en el intervalo de temperaturas 200°C-350°C, a la pérdida del silano en contacto con la superficie externa de la arcilla. Comparando la curva registrada con el trifenilsilano, el efecto endotérmico que aparece a 70°C se atribuye al cambio de fase del silano.

TABLA LVII

Relación de espaciados $d(001)$ en λ , obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Wyoming + $(C_6H_5)_3SiH$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO			
	90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	13,4	3,9	11,3	1,8
90°C	13,4	3,9	11,3	1,8
100°C	13,4	3,9	10,5	1,0
130°C	11,0	1,5	10,0	0,5
150°C	10,0	0,5	9,7	0,2
200°C	9,7	0,2	9,7	0,2
250°C	9,5	0,0	9,5	0,0
300°C	9,5	0,0	9,5	0,0
350°C	9,5	0,0	9,5	0,0
400°C	9,5	0,0	9,5	0,0

Los espaciados basales de la tabla LXII, indican una disminución considerable de espaciado hacia los 150°C, lo que se atribuye a la pérdida de agua interlaminar de la arcilla.

b) Montmorillonita ácida.

El diagrama de ATD que aparece en la curva H-5 de la fig. 48, obtenida con este material complejo, presenta un efecto endotérmico a 100°C y otro exotérmico a 360°C que según se observa en el diagrama de ATG que muestra la curva H-5, de la fig. 49, obtenido con este material, pueden estar ocasionados el primero, por la pérdida de agua sorbida en la región interlaminar y por un cambio de fase del material presente en esta región de la arcilla. Por los datos que aparecen anotados en la tabla LXIII, se puede observar que en el material sintetizado a 90°C, el espaciado basal del complejo, no se altera hasta 350°C, ya que aparecen reflexiones adjudicables a dos espaciados basales ligeramente distintos y a 400°C el espaciado basal es de 10,0 Å, que no permite la presencia del material organosilícico entre las láminas de la arcilla. Este efecto, se observa a temperaturas más bajas, 300°C, cuando el material es sintetizado a 150°C. Lo que puede explicar la existencia de un compuesto organosilícico entre las láminas de los materiales sintetizados a las dos temperaturas, según se mencionó al estudiar los espectros infrarrojos realizados con este material.

TABLA LXIII

Relación de espaciados d(001) en λ , obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita ácida + $(C_6H_5)_3SiH$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C.

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCION DEL COMPLEJO			
	90°C		150°C	
	d(001)	cAd(001)	d(001)	Ad(001)
70°C	15,5	6,0	14,5	5,0
90°C	15,5	6,0	14,5	5,0
100°C	15,5	6,0	14,5	5,0
130°C	15,5	6,0	14,5	5,0
150°C	15,5	6,0	14,5	5,0
200°C	15,5	6,0	14,5	5,0
250°C	15,5	6,0	14,5	5,0
300°C	15,5	6,0	13,5	4,0
350°C	15,5-14,0	6,0-4,5	13,0	3,5
400°C	10,0	0,5	10,0	0,5
450°C	9,5	0,0	9,5	0,0

c) *Montmorillonita níquel.*

Al observar el diagrama de ATD obtenido con el material sintetizado con esta arcilla, según nos muestra la curva de la fig. 48, aparece un efecto endotérmico entre 50°C-150°C que por analogía con la curva N_i de la fig. 1, puede estar relacionado con la pérdida de agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla. Sigue una línea ascendente, hasta llegar a un pico exotérmico alrededor de los 420°C y luego tomar la línea base hasta los 550°C, donde empieza una zona exotérmica que continúa hasta los 700°C. Comparando estos datos con los que se observa en la curva de ATG que se muestra en la fig. 49, obtenido con el mismo material, se puede pensar que los dos efectos exotérmicos mencionados anteriormente, son ocasionados por la pérdida del material interlaminar. El primero sería de material organosilícico y el segundo de los hidroxilos estructurales de la red.

Los espaciados basales que aparecen en la tabla LXIV, ponen de manifiesto que éste no se altera hasta llegar a 400°C, temperatura a la que aparecen reflexiones atribuibles a dos espaciados 15,5 Å y 12,0 Å, lo que podría interpretarse por la pérdida del material organosilano interlaminar, ya que a 450°C el espaciado es de 9,5 Å, que coincide con el espesor del paquete de la arcilla. Por otra parte, se pone de manifiesto que la estabilidad de -

TABLA LXIV

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita Ni + $(C_6H_5)_3SiH$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO			
	90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	15,5	6,0	15,5	6,0
90°C	15,5	6,0	15,5	6,0
100°C	15,5	6,0	15,5	6,0
150°C	15,5	6,0	15,5	6,0
200°C	15,5	6,0	15,5	6,0
250°C	15,5	6,0	15,5	6,0
300°C	15,5	6,0	15,5	6,0
350°C	15,5	6,0	15,5	6,0
400°C	15,5-12,0	6,0-2,5	15,5-12,0	6,0-2,5
450°C	9,5	0,0	9,5	0,0

complejo interlaminar, sintetizado a 90°C y 150°C es la misma. Estos resultados coinciden con las vibraciones registradas por espectroscopía infrarroja.

d) Montmorillonita cobre.

La curva Cu-5 de la fig. 48, representa el diagrama de ATD obtenido con este material complejo, sintetizado con esta montmorillonita. En ella, se puede apreciar un efecto endotérmico entre 70°C- 150°C y otro exotérmico en el intervalo 400°C-510°C. Al observar el termograma de ATG obtenido con el mismo material, se nota una pérdida gradual de masa que aumenta en el intervalo de temperaturas mencionado. Por analogía con la curva registrada por la montmorillonita Cu^{+2} homoiónica utilizada en la síntesis del complejo, se puede atribuir el primer efecto endotérmico, a la pérdida del agua sorbida y el segundo de la materia organosilícica seguida de la combustión de la misma.

Las vibraciones de absorción infrarroja, obtenidas con estos materiales calentados a las temperaturas mencionadas, junto con los datos de espaciados basales registrados en la tabla LXV, ponen de manifiesto la existencia de material organosilícico entre las láminas de la arcilla hasta los 450°C, temperatura a la que se observan dos espaciados basales, ya que a 500°C el espaciado de 12,0 Å no permite la existencia de este material organosilícico entre las láminas

TABLA LXV

Relación de espaciados $d(001)$ en λ , obtenidos por difracción de rayos X, después de calentar los complejos formados por el tratamiento de la montmorillonita $\text{Cu} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiH}$ a temperatura ambiente, 90°C y 150°C .

TEMPERATURA DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA DE OBTENCIÓN DEL COMPLEJO			
	90°C		150°C	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
70°C	16,0	6,5	15,0	5,5
90°C	16,0	6,5	15,0	5,5
100°C	16,0	6,5	15,0	5,5
130°C	16,0	6,5	15,0	5,5
150°C	16,0	6,5	15,0	5,5
200°C	16,0	6,5	15,0	5,5
250°C	16,0	6,5	15,0	5,5
300°C	16,0	6,5	15,5	5,5
350°C	16,0	6,5	15,5	5,5
400°C	16,0	6,5	15,5	5,5
450°C	16,0-14,0	6,5-4,5	15,0-14,0	5,5-4,5
500°C	12,0	2,5	12,0	2,5
550°C	10,0	0,5	9,7	0,2

de la arcilla.

A la vista de los resultados obtenidos por difracción de rayos X y absorción infrarroja, se observa una estabilidad gradual con la temperatura, de los complejos interlaminares, que varía con el catión de cambio de la arcilla. Por ello, se puede establecer un orden de estabilidad térmica de los complejos interlaminares:



III.5.4.- Propiedades de sorción de estos materiales complejos.

Con objeto de estudiar las propiedades de sorción de los materiales sintetizados al reaccionar con este silano las mismas montmorillonitas que se utilizaron en los complejos estudiados en los apartados anteriores (Wyoming, ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2}), se hace un estudio por difracción de rayos X de los complejos obtenidos al utilizar como sorbetes estos materiales obtenidos en el tratamiento de las montmorillonitas con trifenilsilano y como sorbatos hidrocarburos aromáticos y saturados.

a) *Sorción de hidrocarburos.*

En la tabla LXVI, se han citado los espaciados basales que resultan al analizar por difracción de rayos X,

TABLA LXVI

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de hidrocarburos al utilizar como sorbentes los materiales resultantes del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_3SiH$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Pentano	13,4	3,9	15,5	6,0	16,5	7,0	15,7	6,2
Hexano	13,4	3,9	15,5	6,0	16,5	7,0	15,7	6,2
Ciclohexano	12,9	3,4	15,2	5,7	16,5	7,0	15,7	6,2
Benceno	12,9	3,4	15,3	5,8	16,0	6,5	16,0	6,5
Tolueno	12,9	3,4	16,0	6,5	16,0	6,5	15,6	6,1
O-xileno	12,9	3,4	16,0	6,5	16,0	6,5	16,0	6,5
M-xileno	13,2	3,7	16,0	6,5	16,0	6,5	16,0	6,5
P-xileno	12,9	3,4	16,0	6,5	16,0	6,5	16,0	6,5
Mesitileno	12,9	3,4	15,5	6,0	16,3	6,8	16,0	6,5
Indano	13,5	4,0	15,5	6,0	16,5	7,0	16,3	6,8
Indeno	15,5	6,0	16,5	7,0	16,5	7,0	16,5	7,0
Sin sorción	13,4	3,9	15,5	6,0	16,0	6,5	15,5	6,0

los complejos formados cuando se utilizan como sorbatos hidrocarburos saturados y aromáticos y como sorbentes los materiales obtenidos al tratar las montmorillonitas con tri-fenilsilano.

A través de los datos que aparecen en la tabla, se puede observar que los espaciados obtenidos después de la sorción del hidrocarburo, difieren muy poco de aquéllos que presenta el sustrato.

Cuando estos complejos se calientan a temperatura superior al punto de ebullición del sorbato utilizado, el material obtenido presenta el mismo espaciado registrado por el material empleado como sorbente. Este fenómeno se observa solamente cuando el sustrato se ha sintetizado con las montmorillonitas ácida, Ni^{+2} y Cu^{+2} . Si procede de la arcilla Wyoming, aparece un espaciado basal de 12,2 Å para cualquiera de los hidrocarburos empleados. Estos resultados, nos inclinan a pensar, que los hidrocarburos no desplazan el material organosilícico presente entre las láminas del sustrato utilizado, cuando éstos se obtuvieron con las montmorillonitas ácida, Cu^{+2} y Ni^{+2} , pero parece que si se ha sorbido una molécula de hidrocarburo, se tendrá que situar en posición paralela a la lámina de la arcilla. Los espaciados que disponen los hidrocarburos aromáticos son suficientes para colocar sus moléculas adoptando un cierto ángulo con las láminas del silicato que en -

la mayoría de los casos no llega a ser de 90°C , como se puede observar en los datos que se indican en la fig. 19a. Los complejos formados con los hidrocarburos, cuando se ha utilizado como sustrato los materiales que proceden de las montmorillonitas ácida y Ni^{+2} , presentan espaciados basales que sólo permiten colocar una capa de sorbato en posición paralela a las láminas del silicato. En aquéllos que se sintetizaron con montmorillonita Cu^{+2} , los espaciados obtenidos pueden colocar dos capas de estos sorbatos en posición paralela a la lámina.

Los datos obtenidos con los materiales resultantes después del tratamiento con los hidrocarburos, al utilizar como sustrato el material procedente de la reacción montmorillonita-trifenilsilano, varían poco con el espaciado que presenta el sustrato inicial, por lo que no aparecen datos muy claros para confirmar, si se ha verificado la sorción de estos hidrocarburos entre las láminas, aunque el espaciado obtenido sea suficiente para colocar una capa de sorbato paralela a las láminas del silicato. Por el contrario, cuando el sorbato es indeno, se aprecia un espaciado suficiente, para situar la moléculas adoptando un cierto ángulo con la lámina.

b) Sorción de alcoholes.

Los complejos obtenidos al emplear como sorbatos alcoholes de cadena lineal, presentan poca variación en el

espaciado basal obtenido por difracción de rayos X, respecto al observado en el sustrato.

En la sorción realizada por el sustrato procedente de la montmorillonita Wyoming, se observa un aumento de espaciado suficiente para colocar dos capas de moléculas de alcohol en posición alfa respecto a la lámina del silicato. Cuando la sorción se realiza con metanol y etanol, se obtienen los mismos resultados en los complejos obtenidos con la montmorillonita Wyoming en estado natural, según se indica en la tabla LXVII. Con los otros sorbentes, sólo se observa un considerable aumento de espesor respecto al que tenía el sustrato cuando se sorbían estos dos alcoholes ya que el espesor es suficiente para formar complejos bilaminares tipo alfa, puesto que el espesor que ocupa una capa de estas moléculas en esta posición es de 4,0 Å.

A la vista de estos datos, se puede pensar que el alcohol se coloca entre las láminas de silano, adoptando una posición paralela a la lámina. Cuando se evapora el sustrato por calentamiento del complejo a temperatura superior al punto de ebullición de aquél, el material resultante recobra el espaciado que presentaba el material utilizado como sustrato antes de efectuarse la sorción. Sólo cuando los complejos de sorción se obtienen con el material sintetizado con montmorillonita Wyoming el espaciado se reduce a 12,0 Å.

TABLA LXVII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de alcoholes, al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_3SiH$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$		$d(001)$		$d(001)$		$d(001)$	
	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$	$\Delta d(001)$
Metanol	16,9	7,4	17,0	7,5	17,5	8,0	17,5	8,0
Etanol	16,9	7,4	17,0	7,5	17,5	8,0	17,5	8,0
Propanol	13,5	4,0	16,0	6,5	16,5	7,0	16,5	7,0
Butanol	13,5	4,0	15,9	6,4	16,3	6,8	16,5	7,0
Pentanol	13,5	4,0	15,9	6,4	16,3	6,8	16,5	7,0
Hexanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,2	6,7	15,5	6,0
Heptanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,2	6,7	15,5	6,0
Octanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,0	6,5	15,5	6,0
Nonanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,0	6,5	15,5	6,0
Decanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,0	6,5	15,5	6,0
Undecanol	13,5	4,0	15,8	6,3	16,0	6,5	15,5	6,0
Sin sorción	13,4	3,9	15,5	6,0	16,0	6,0	15,5	5,5

Estos resultados junto con las vibraciones observadas en los espectros infrarrojos de estos materiales ya calentados, ponen de manifiesto que los alcoholes no desplazan al organosilícico que se encuentra entre las láminas del sustrato.

c) Sorción de cetonas.

Los complejos de sorción obtenidos con cetonas - muestran espaciados suficientes para situar dos capas de - complejos tipo α_{II} , semejantes a los registrados en la tabla IX, con las muestras homoiónicas.

Comparando los resultados obtenidos en la sorción de cetonas por las montmorillonitas homoiónicas, no se observan variaciones mencionables.

Después de calentar estos complejos a la temperatura superior al punto de ebullición de la cetona sorbida, los espaciados basales y las frecuencias registradas en - el espectro infrarrojo obtenido con cada uno de estos materiales, son los mismos que los del sorbente utilizado, por lo que se puede llegar a la conclusión, que el silano interlaminar que tenía el sustrato, se mantiene después de estos tratamientos.

d) Sorción de aminas.

Los complejos que resultan en la sorción de ami-

TABLA LXVIII

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de cetona al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_3SiH$

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Acetona	17,7	8,2	17,6	8,1	17,4	7,9	17,3	7,8
Butilpropilcetona	17,6	8,1	17,6	8,1	17,3	7,8	17,5	8,0
3-Hexanona	17,6	8,1	17,3	7,8	17,3	7,8	17,4	7,9
4-Heptanona	17,6	8,1	17,4	7,9	17,6	8,1	17,2	7,7
Butilmetilcetona	17,7	8,2	17,6	8,1	17,5	8,0	17,2	7,7
Dietilcetona	17,3	7,8	17,4	7,9	17,5	8,0	17,4	7,9
Metilpropilcetona	17,3	7,8	17,4	7,9	17,5	8,0	17,7	8,2
Dibutilcetona	17,3	7,8	17,4	7,9	17,6	8,1	17,6	8,1
Hexilmetilcetona	17,4	7,9	17,5	8,0	17,7	8,2	17,3	7,8
Sin sorción	13,5	4,0	15,5	6,0	16,0	6,5	15,5	6,0

TABLA LXIX

Relación de espaciados $d(001)$ en Å, obtenidos en la sorción de aminas al utilizar como sorbentes los materiales que resultan del tratamiento de la montmorillonita con $(C_6H_5)_3SiH$.

SUSTANCIA SORBIDA	MONTMORILLONITA UTILIZADA							
	Wyoming		H		Cu		Ni	
	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$	$d(001)$	$\Delta d(001)$
Hexilamina	26,9	17,4	26,9	17,4	27,1	17,6	27,3	17,8
Octilamina	32,2	22,7	32,1	22,6	32,9	23,4	33,6	24,1
Nonilamina	34,2	24,7	34,0	24,5	35,1	25,6	34,6	25,1
Decilamina	37,7	28,2	37,4	27,9	37,5	28,0	36,8	27,3
Undecilamina	39,3	29,8	37,8	28,3	40,2	30,7	39,6	30,1
Dodecilamina	39,7	30,2	39,7	30,2	43,2	33,7	42,0	32,5
Tetradecilamina	47,8	38,3	47,8	38,3	48,4	39,9	48,3	38,8
Pentadecilamina	49,0	39,5	49,2	39,7	50,0	40,5	50,2	40,7
Hexadecilamina	51,5	42,0	52,0	42,5	52,6	43,1	51,5	42,0
Heptadecilamina	54,2	44,7	53,4	43,9	54,5	45,0	54,0	44,5
Octadecilamina	55,0	45,5	54,3	44,8	57,2	47,7	55,2	45,7
Sin sorción	13,4	3,9	15,5	6,0	16,0	6,5	15,5	6,0

nas, presentan los espaciados basales que se indican en la tabla LXIX . En ellos se puede observar una variación con tinua de espaciado que aumenta con el número de átomos de carbono de la amina sorbida. Los espaciados obtenidos son bastante parecidos a los que presentan los complejos de - sorción formados con las arcillas homoiónicas, según se - puede comprobar en los datos de la tabla X. Estos comple- jos son de dos capas tipo beta y en los cálculos efectua- dos, el ángulo de inclinación de la cadena con la lámina - del silicato resulta próximo al obtenido con el que toma - en las muestras homoiónicas de partida.

IV.- CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

- 1.- Los datos obtenidos en los estudios anteriores ponen de manifiesto la formación de unos materiales complejos que resultan de la reacción de los compuestos organosilícicos con la arcilla.
- 2.- Se ha observado que estas reacciones se verifican únicamente cuando la arcilla se halla en estado hidratado, lo que evidencia, que estos materiales se han sintetizado con la ayuda del agua sorbida en el espacio interlaminar de la arcilla, originados por reacción de hidrólisis entre el compuesto organosilícico utilizado - como sorbato y el agua interlaminar, seguido de una reacción de condensación entre los grupos silanoles formados en la reacción anterior para formar unos complejos del tipo siloxano.
- 3.- En los complejos obtenidos cuando se utilizan metilclorosilanos se observa claramente la influencia del catión de cambio que satura la arcilla, ya que cuando estos son: Na^+ , Ni^{+2} y Cu^{+2} , se obtienen distintos materiales interlaminares que si se trata de una montmorillonita ácida. En el estudio de estas reacciones a distintas temperaturas, se encuentran condiciones óptimas a 150°C para la formación del compuesto interlaminar.

- 4.- A través de los datos encontrados por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, se ha podido observar que si la montmorillonita está saturada por algunos de los cationes de cambio citados en primer lugar en el apartado 3, los materiales formados en el espacio interlaminar son unos compuestos del tipo siloxano que reciben el nombre de siliconas. Esto se observa claramente por la banda que aparece a 800 cm^{-1} y las que se atribuyen al material orgánico.
- 5.- Se ha podido deducir que cuando se utiliza trimetilclorosilano, la sustancia interlaminar formada entre las láminas de la arcilla, es hexametildisiloxano, que coloca el enlace Si-O-Si paralelo o perpendicular a la lámina de arcilla, según la temperatura utilizada en la reacción. Al emplear dimetildiclorosilano, se forma un material polímero del tipo tetrametildisiloxanodiol con pequeña longitud de cadena, que sitúa los enlaces siloxanos paralelos a las láminas de la arcilla.
- 6.- Cuando se utiliza montmorillonita ácida, se forman unos materiales cuyos datos encontrados en el estudio realizado por difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, se explican suponiendo la formación de enlaces covalentes del tipo siloxano, originados por reacción de los compuestos organosilícico con los grupos OH de la capa octaédrica de la arcilla, aprovechando los hue-

cos creados por destrucción parcial de la capa tetraédrica de la red, ocasionados por acción del ácido clorhídrico formado en la hidrólisis del clorosilano utilizado. En este material se observa la eliminación del agua interlaminar.

7.- Los materiales obtenidos por reacción de los metilclorosilanos con la montmorillonita ácida tienen la propiedad de sorber hidrocarburos entre las láminas, aumentando el espaciado basal, según los datos encontrados por difracción de rayos X. También sorben alcoholes y cetonas formando complejos bilaminares del tipo alfa en tanto que con aminas, forman complejos beta también de dos capas.

8.- Cuando el reactivo utilizado es difenildiclorosilano, el material interlaminar resultante es tetrafenildisiloxanodiol. No se observa diferencia alguna con el catión de cambio que satura la arcilla, ni con la temperatura utilizada en la síntesis del compuesto interlaminar obtenido, ya que éste resulta siempre el mismo. Unicamente varía la disposición que adoptan los anillos bencénicos. Si la arcilla es ácida, se observa una destrucción parcial de la capa tetraédrica.

9.- Al emplear como sustrato estos materiales formados por reacción arcilla-difenildiclorosilano, se forman complejos de sorción con hidrocarburos alcoholes cetonas y aminas que se pone de manifiesto por el aumento de espacia-

do basal observado por difracción de rayos X.

- 10.- Cuando los silanos utilizados en la reacción con la arcilla, no tienen cloro, se observa una influencia clara con el catión de cambio que satura la arcilla y la temperatura utilizada en la síntesis, ya que se forma distinto tipo de compuestos interlaminares. Si el silicato se halla deshidratado, el complejo interlaminar no se forma.
- 11.- Al reaccionar la montmorillonita sódica de Wyoming con difenilmetilsilano, se observa que el material existente sorbido sin experimentar después ninguna reacción de hidrólisis. La cantidad de silano entre las láminas, varía con la temperatura utilizada en la síntesis, ya que aumenta considerablemente cuando ésta se verifica a 150°C.
- 12.- Si las arcillas son ácidas, Cu^{+2} y Ni^{+2} , se observa la formación de un compuesto del tipo siloxano, que por las frecuencias registradas en los espectros infrarrojos y los espaciados basales que se obtienen en la difracción de rayos X, se atribuyen a tetrafenildimetil disiloxano, formado por reacción de hidrólisis y posterior condensación del producto resultante en esta reacción. El proceso es gradual con la temperatura y a 150°C, todo el silano aparece convertido en este material siloxano.

13.- En los complejos obtenidos con trifenilsilano, se verifica un proceso de hidrólisis entre el silano y el agua interlaminar de la arcilla para formar trifenilsilanol, pero ésto solamente tiene lugar cuando la montmorillonita es ácida, Ni^{+2} y Cu^{+2} ya que cuando se utiliza la de Na^{+} , no se forma complejo interlaminar. Si los cationes son H^{+} y Ni^{+2} , la reacción no es completa, puesto - que quedan moléculas de silano sorbidas sin hidrolizarse. Cuando éste es Cu^{+2} , todo el material interlaminar aparece en forma de trifenilsilanol.

14.- Los materiales siloxanos formados entre las láminas de la montmorillonita después de la hidrólisis, presentan resistencia a la temperatura, ya que permanecen en esta región por encima de los 350°C . Lo mismo ocurre con el trifenilsilano. Solo cuando el silano queda sorbido sin hidrolizarse, es eliminado del espacio interlaminar a temperaturas más bajas.

V.- BIBLIOGRAFIA.

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "Electron-Diffraction Analysis of Clay Mineral Structure" by B.B. Zvyagin, Plenum Press, New York, 1967.
- 2.- Oberlin, A. y Mering J., "Observation en microscopie et microdiffraction electronique sur la montmorillonite Na" J. Microscopie, 1, 107 (1962).
- 3.- Hofmann, H., Endell, K. y Willm, D. "Crystal structure and the swelling montmorillonite" Z. Krist. A, 86, 340 (1933).
- 4.- Marshall, C.E., "Clay minerals" Z. Krist. A 91, 433 (1935)
- 5.- Hendrick, S.B. "Lattice structure of clay minerals and some properties", J. Geol. 50, 276 (1942).
- 6.- Biscoe, J.W. y Warren, B.E., "Estudio por rayos X del negro de humo", J. Appl. Phys. 13, 364 (1942).
- 7.- Endelmann, C.H. y Favejée, J.C.L., "The crystal structure of montmorillonite and halloisite", Z. Krist. A 102, 417 (1940).
- 8.- Glaeser, R., Tesis Doctoral. Universidad de París (1953).

- 9.- Grim. R., Aplied Clay Mineralogy. McGraw-Hill Book Co. New York (1962).
- 10.- Glaeser, R., Martfn, I., y Mering, J., "Estudes sur l'acidité de la montmorillonite", Inter. Geol. Congress XXI, Session Norden, Part XXIV (1960).
- 11.- Menzel, R.G., y Jackson., M.L. "Mezanism.of sorption of hidroxy cupric ion by clays", Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. 122 (1950).
- 12.- Peech, M., "Determination of exchangeable cations and capacity of soils. Rapid micromethods utilizing centri_fuge and a spectrophotometer" Soil, Sci. 59, 25 (1945).
- 13.- Bolt, G.H., Frissel, M.J., "The preparation of clay suspensions with specified ionic composition by means of exchange resins"., Proc. Am. Soil. Sci., 24, 172 (1960).
- 14.- Lewis, D.R., "Remplacement of cations of clay by ion exchange resins.," Ind. Eng. Chem., 45, 2, 1972 (1953).
- 15.- Samsom, K.J., Smith, R.G. y White, D.II "Two Types of cation-exchange sites on montmorillonite and their de termination" Trans. Brit. Ceram. Soc. A., 532, 93 (1968).

- 16.- Okazaki, R., Smith, H.W. y Woodie, C.D., "Development of a cation-exchange capacity procedure with few inherent errors", Soil. Sci. 93, 343 (1962).
- 17.- Okazaki, R., Smith, H.W. y Woodie, C.D. "Some problems in interpreting cation-exchange capacity data". Soil. Sci. 97, 202 (1964).
- 18.- Carvajal, H., García González, T. y García Vicente, J. "Determinación de la capacidad de cambio total en suelos por fluorescencia de rayos X", An. Edaf. Agrob. 32 1-2, 35 (1973).
- 19.- Farmer, C.V., "The characterization of adsorption bands in clays by IR spectroscopy", Soil. Sci., 112, 1, 62, (1971).
- 20.- Ducross, P. y Dupont. M. "Etude par resonance magnetique nucleaire des protons dans les argiles". Compt. Rend. 264, 1409 (1962).
- 21.- Pickett, A.G., Lemcoe, M.J., Geophys. Res. 64, 1979 (1959).
- 22.- Prost, R., "Spectre infrarouge de l'eau adsorbée - sur les argiles" C.R. Acad. Sci. Paris. 273, 1347 (1971).

- 23.- Touillaux, M., Salvador, Vandermesche, J.J. Fripiat.
 "Study of water layers adsorbed on Na and Ca Montmorillonite by the pulsed nuclear resonance technique"
 Israel J. Chem. 6, 337, (1968).

- 24.- Mortland, M.M. y Raman., "Surface acidity of smectites in relation to hidratation exchangeables cations and - structure" Clays Clay Min. 16, 393, (1968).

- 25.- Donner, H.E., y Mortland, M.M., "Bencene complexes with Cu (II) montmorillonite". Science 166, 1406 (1969)

- 26.- Mac Ewan, D.M.C. y Talibudeen, O., "Interlaminar adsorption (I) Natural adsorbents. Interlaminar adsorption (II) artificial adsorbents. Bull. Soc. Chimique V. 16, D. 37-D-42 (1949).

- 27.- Hofmann, U., Frenzel, A., "Swelling of graphite and the formation or graphitic acid." Bertchte Deutsche Chemische Gesellschaft, Berlin, 63 B, 1248 (1930).

- 28.- Bradley, W.F., "Molecular associations between montmorillonite and some polyfunction and organic liquid" J. Amer. Chem. Soc. 67, 975 (1945).

- 29.- Mac Ewan, D.M.C. "Complejos interlaminares de sorción" An.'Edaf. y Agrob., 25, 1115 (1967).

- 30.- Mac Ewan, D.M.C., "Complexes of clays with organic - compounds". Trans. Faraday Soc., 44, 349 (1948).
- 31.- Gutiérrez Ríos y Aurora Rodríguez A., "Complejos interlaminares de montmorillonita con acetona", An. Fis. Quím. 57, 117 (1961).
- 32.- Walker, G.R., "Reactions of expanding lattice minerals with glycerol and etilene glicol" Clay Min. Bull. 3 302 (1958).
- 3.- Cano Ruiz y Mac Ewan, D.M.C., "Interlamellar organic complexes of grafitic acid. A preliminary study" Third Internat. Congress on Reactivity and Abstract 18th, Clay Mineral Conference, 36 (1969).
- 34.- Aragón de la Cruz, F. y Mac Ewan, D.M.C. "Sorption of organic molecules by graphitic acid". Kooloid Z., 203 36 (1965).
- 35.- Aragón de la Cruz, F., y Castro Castro, H., "La sorción interlaminar en ácido grafítico acetilado" An. Real. Soc. Esp. Fís. Quím. 909 (1963).
- 36.- Aragón de la Cruz y Mac Ewan, D.M.C., "Type interlamellar complexes", Nature, London, 183, 740 (1959).

- 37.- Aragón de la Cruz, F., Mac Ewan, D.M.C., Cano Ruiz, J.
"La sorción interlaminar en ácido grafitico y montmorillonita", An. Real. Soc. Fis. Quím. 55 B, 677 (1967)
- 38.- Cano Ruiz, J., Ramirez, G.A., y Mac Ewan, D.M.C. "Sorption complexes on hidroxy-salt", Nature, 205, 696 (1965).
- 39.- Weiss, A., Mehler, A., y Hofmann, U., "Cation-exchange and inner crystalline swelling of minerals of the mica group", Z. Naturforsch., 11b, 435 (1956).
- 40.- Weiss, A., Mehler, A., y Hofmann, U., "Organophile vermiculite", Z. Naturforsch 11b, 431 (1956).
- 41.- Weiss, A., y Weiss, A., "Cation exchange ability of - clay minerals III, cation exchange in kaolinite", Angew. Chem., 72, 413 (1960).
- 42.- Sanchez, A., Hidalgo, A., y Serratosa, J.M. "Adsorption des nitriles dans la montmorillonite" Proceeding of the International Conference 1972, p. 617.
- 43.- Serratosa, J.M. "Use of infrared spectroscopy to determine orientation of pyridine sorbed on montmorillonite" Nature 208, 679 (1965).

- 44.- Rausell-Colom., J.A., y Salvador, P.S. "Complexes vermiculite-aminoacides" Clay Min. 9, 139 (1971).
- 45.- Fenoll Hach-Ali, P. y Martín Vivaldi, J.L., "Comportamiento térmico de complejos de vermiculita y sepiolita con alcoholes normales y alifáticos" An. Real. Soc. Esp. Fís. Quím. 60, 141 (1970).
- 46.- Mc Bain, J.W., y Marsden, S.S. Jr., "X-ray diffraction in aqueous systems of dodecyl sulfonic acid" J. Am. Chem. Soc. 70, 1973 (1948).
- 47.- Barshad, I., "Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances". Soil. Sci. Am. Proc. 16, 176 (1952).
- 48.- Glaeser, R., "Complexes organic-argilleux et role des cations échangeables". Mem. Serv. Chim. Etat (Paris), 39, 19 (1954).
- 49.- Farmer, V.C. y Mortland, M.M. "An Infrared study of complexes of ethylamine with ethylamonium and copper ions in montmorillonite". J. Phys. Chem. 69, 683 (1965).
- 50.- Greene-Kelly, R., "Sorption of aromatic compounds by montmorillonite part. I. Orientation studies" Trans. Faraday Soc., 51, 412 (1955).

- 51.- Serratosa, J.M., y Bradley, W.F., "Determination of - the orientation of OH bond axes in layer silicates by Infrared absorption". Nature 181, 11 (1958).
- 52.- Fernández, M., Serratosa, J.M., "Perturbation of the stretching vibration of OH groups in phyllosilicates by the interlayer cations" Reunion Hispano-Belga Min.Arc., Madrid 1970, p. 180.
- 53.- Doner, H.E., y Mortland, M.M. "Interaction in montmorillonite: NH-CO systems" Clays and Clay Min. 17, 265 (1969).
- 54.- Fenn, D.B., y Mortland, M.M., "Interlamellar metal complexes on layer. Silicates II. Phenol complexes in smectites", Proceeding of International Clay Conference 1972, p. 591.
- 55.- Farmer, V.C., y Mortland, M., "An Infrared study of the coordination of pyridine and water to exchangeable cations in montmorillonite and saponite". J. Chem. Soc. (A), 344 (1966).
- 56.- Farmer, V.C., y Andrichs, J.L. "A. Soil beidellite", Soil. Sci. Amer. Proc., 33, 254 (1959).

- 57.- Mortland, M.M., "Clay organic complexes and interactions", Adv. Agron. 22, 75 (1970).
- 58.- Yariv, J., Russell, J.D. y Farmer, V.C., "Infrared - study of adsorption of benzoic acid and nitrobenene in montmorillonite" Israel H. Chem. 4, 201 (1966).
- 59.- Dowdy, R.H., y Mortland, M.M. "Alcohol-water interaction on montmorillonite surface, I. Etanol, Clays Clay Min. 15, 259 (1967).
- 60.- Dowdy, R.H., y Mortland, M.M., "Alcohol-water interactions on montmorillonite surfaces: II Ethylene glycol", Soil. Sci. 105, 36 (1960).
- 61.- Parfitt, R.L., y Mortland, M.M. "Ketone Adsorption on montmorillonite" Soil, Sci. Amer. Proc. 32, 355 (1968)
- 62.- Mortland, M.M. Clay Min. 6, 143 (1966).
- 63.- Salah, A., Tahoun y Mortland, M.M., "Complexes of montmorillonite with primary, secondary and tertiary amides: II. Coordination of amides on the surface of montmorillonite" Soil, Sci. Amer. Proc., 32, 314 (1966).
- 64.- Interatomic Distances. The chemical Society Burlington House W. II, 1958.

- 65.- Johns, W.D., y Sen Gupta, P.K., Am. Min. 52, 1706 (1967)
- 66.- Greenland, D.J., Laby, R.H. y Quirk, J.J., "Adsorption of amino acids and peptides by montmorillonite (I) cation exchange and proton transfer (II) phys, adsorption" Trans. Faraday Soc. 61, 2024 (1965).
- 67.- Clementz, D.M., y Mortland, M.N., "Interlamellar metal complexes in layer silicates III silver (I)-arene complexes in smectites". Clays Clay Min., 20, 181 (1971).
- 68.- Greenland, D.J., Soil Fert. 28, 415 (1965).
- 69.- Parfitt, R.L. Thesis University of Adelaide, Australia (1969).
- 70.- Uytterhoeven, J.J. y Fripiat, J.J., Int.Geol.Cong.Rep. Sess. Norden, 21st. Part. 24, p. 84 (1960).
- 71.- Aragón de la Cruz, F. y Mac Ewan, D.M.C. "Interlamellar sorption in a methylated montmorillonite", Nature, 205, 381 (1959).
- 72.- Aragón de la Cruz, F. y Espinoza, R. "Interlamellar sorption in phenyl-montmorillonite" Proceeding of the International Clay Conference, Jerusalem, Vol. I, 1966.

- 73.- Fripiat, J.J. y Mendelovici, E., "Organic derivatives of silicates I Chrysolite methyl derivative", Bull. Soc. Chim. Fr 2,483 (1968).
- 74.- Schott, H., Kolloid, Z. Polym. 199, 158 (1964).
- 75.- Clapp, C.E., Olness, A.E., y Hofmann, D., II Trans. 9th Int. Cong. Soil. Sci., 1, 672 (1968).
- 76.- Lord, D.C., Robinson, W.D., and Schumb, W.C., "Vibrational Spectra and Structure of Disiloxane and Disiloxane-d₆" J. Am. Chem. Soc., 78, 1327 (1956).
- 77.- Finch, P. Hayes, M.H.B. y Stacy, M. Trans comm II and IV Int. Soil. Sci. 19 (1966).
- 78.- Nahin, P.G., "Incorporating clays into thermoplastic vinyl polymers", Clays and Clay Min. 13, 317 (1966).
- 79.- Dekking, H.G., "Preparation and properties of some polymer-Clay compounds" Clays and Clays Min. 12, 603 (1964).
- 80.- Van Capoen, H., "Interactions in the clay-water systems phys principles and applications". Clays and Clay Min, 15, 423 (1967).

81.- Kippin, F.S., "Organic derivatives of silicon. Part.

XV. The Nomenclature of Organic Silicon Compounds".

J. of the Chem. Soc. 101, 2107 (1912).

82.- Introduction to the chemistry of the silicones. Eugene,
G. Rochow, New York, 1951.

83.- Saouer, M., "Derivatives of the Methylclosilanes, I.
trimethylsilanol and its simple ethers", J. Amer. Chem.
Soc., 66, 1707 (1944).

84.- Swain, Estey and Jones "Organosilicon chemistry. The
mechanisms of hidrolisis of triphenylsilyl fluoride
and tryphenylmethyl fluoride in 50% water-50% acetone
solution" J. Amer. Chem. Soc., 71, 965 (1949).

85.- Tattock y Rochow, "The action of strong base on hexa-
methyl disiloxane", J. Am.Chem. Soc., 72, 528 (1950).

86.- Reynolds ,L.A. Bigelow y Krauss "The constitution of
triphenylsilicane and its reactions with sodium in li
quid ammonia". J. Amer. Chem. Soc. 51, 3067 (1927)

87.- Noll, W., "Spreading behaviour and acidolysis of the
siloxane linkage as varying with the donor acceptor
properties of the organic substituents", International
Symposium on organosilicon Chemistry. 1963. p.101.

- 88.- Folman, M. and Yates, D.J.C., "Changes in the infra-red spectra of molecules to physical adsorption", Proc. Roy. Soc. (London) A 238, 69 (1956).
- 89.- Galkin, G.A., Zhadonov, A.V. Kiselev, and Lyging, V.I. Kolloid, Zh, 26, 3, 324 (1964).
- 90.- Lyging, V.I. and Kiselev A.V. Colloid, J., 23, 250 (1961).
- 91.- Kiselev, A.V., Lyging, and Solomova, I.N. Kolloid, Zh. 25, 1, 123 (1963).
- 92.- Fedoseev, A.D. and Kurcarskaja, "Organic derivatives of kaolin" International Conference 1963.
- 93.- Lenzt, C.W., "Silicate Minerals as source of trimethylsilyl silicates and silicate structure Analysis of sodium silicate solutions". Inorg. Chem. 3, 574 (1964).
- 94.- Structure Reports. vol. 17, 1960 p. 679.
- 95.- Zapata, J., Castelein, J., Mercier, J.P. et Fripiat, J.J. "Derivatives organiques des silicates. II. Les dérivés vinyliques et allyliques dy chrysotile et de la vermiculite" Bull. Soc. Chim. Fr. 1 375 (1972)

- 96.- Martín Vivaldi, J.L., Cirela Vilchez, F. y Mac Ewan D.M.C., Philips Scientific Equipment. Modifications to standar Philips Powder Cameras, for Clay Mineral work.
- 97.- Servais, A., Fripiat, J.J., Leonard, A., "Etude de l'adsorption des amines par les montmorillonites I. Les processus chimique" Bull. Soc. Chim. Fr. Sr. 5, 617 (1962).
- 98.- Girod et Lacroix, J., "Changement de position du magnesium dans une montmorillonite sous l'influence de un acide en solution dilué", C.R. Acad. Sci. Paris, 252, 3604 (1961).
- 99.- Mackenzie, R.C., "A Micrometod for determination of cation-exchangecapacity of Mariland soil", Soil. Sci Soc. Am. Proc. 7, 154 (1942).
- 100.- Mackenzie, R.C. "The diferential thermal investigation of clay" Mineralogical Society. London, 143 (1957).
- 101.- Grim, R.E., "Applied clay mineralogie" CC. Graw-Hill Book Co. 34, 90 (1962).

- 102.- Haysahi, H., Kaoru, O. "X-ray infrared studies on the beaviours of minerals on heating" Clay Sci. 6,8, (1963).
- 103.- Richard, C. Mielenz, N. Cyril Shieltz, "Thermogravimetric Analysis of Clay and Clay-Like minerals". Se-gon National conference Clays and Clay Min. 285 (1953)
- 104.- Barrett, S. Bijvoet J.M. "Structures Reports. Vol. 10 A.J.C.
- 105.- Brindley, G.W. and Hofmann, W., "Orientation and packing of linphatic chain molecules on montmorillonite" Clay-
_Organic Studies-VI Ninth National Conference on Clays Clay Min. 11, 547 (1962).
- 106.- Bissada, K.K., Johns, W.D. and Cheng, F.S., "Cation-dipole interaction in clay organic complexes", Clays Min. 7, 155 (1966).
- 107.- Mac Neal, B.L. "Effect of exchangeable cations on glycol retention by clay minerals" Soil. Sci. 97, 96 (1964).
- 108.- Brindley, G.W., J. "Clay Min. Grup. 6, 291 (1965).
- 109.- Weiss, A., "Organic derivatives of mica layers sili-cates" Angew Chem. Inter. Edit. 2, 134 (1963).

- 110.- Weiss, A. Lagaly, C. "Inhomogeneous charge distribution in mica-type silicates". Reunion Hispano-Belge. Min. Arc. Madrid 1970, p. 180.
- 111.- Serratosa, J.M. Johns, W.D., y Shimaya, A., "Infrared study of alkyl ammonium vermiculite complexes. Clays and Clay Min. 18, 107 (1970).
- 112.- Jordan, J.W., "Reaction of Bentonite with amines", Miner. Mag., 28, 598 (1949).
- 113.- Deudel, H., "Organische derivative von tonmineralien" Agroch, 3, 248 (1957).
- 114.- Voronov, M.G., "International symposium on organosilicon chemistry". Praga 1965. p.
- 115.- Richards and Hunter, H.W., Thompson "Infrared Spectra of Compounds high molecular weight. Part. IV. Silicones and related compounds" 1949 p. 125.
- 116.- Espectro del cuarzo. H. Moenke. Mineralspektren.
- 117.- The Infrared Spectra of Complex Molecules. L.J. Bellamy, p. 340.

- 118.- Van Olphen, H., "Clay-Organic Complexes and the retention of hydrocarbons by source rocks" Proceeding of the Conference held at Stockhol, Sweden. International Clay Conference 1963, p. 307.
- 119.- Norman Wrigth and Melvin, J. Heuter., "Organosilicon Polymer III, Infrared Spectra of the Methylpolysiloxanes" 1947, p. 803.
- 120.- Heinrich Kriegsmann "Neue Spektroskopischeuntersuchungen von beindungen in organosilicicumverdindungen" International Symposium on organosiliconchemistry" Praga 1965.
- 121.- Andrianov, K.A. Metalorganic polymers.
- 122.- Patnode, W.M. and Wilcock, D.F., "Methyl polysiloxanes", J. Amer. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
- 123.- Young, C.W., Servais, P.C., and Hunter, M.J. "Organosilicon Polymers. IV. Infrared studies on cyclic Disubstitudes siloxanes", J. Amer. Chem. Soc., 68, 358 (1946).
- 124.- Interpretated Infrared Spectra. Vol. 1., by Heman. A. Szymanski.